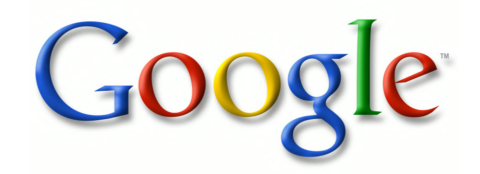




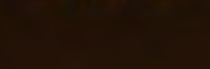
JAHRBUCH

DER

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

RICHARD MEYER




HARVARDIANAE IN NOV ANG
ACADEMIAE
VE
RI
TAS

JAHRBUCH DER CHEMIE

JAHRBUCH DER CHEMIE

BERICHT

ÜBER DIE

WICHTIGSTEN FORTSCHRITTE DER REINEN

UND

ANGEWANDTEN CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

VON

H. BECKURTS-BRAUNSCHWEIG, C. A. BISCHOFF-RIGA, M. DELBRÜCK-BERLIN, J. M. EDER-WIEN, P. FRIEDLAENDER-WIEN, C. HAEUSSERMANN-LUDWIGSBURG, A. HERZFELD-BERLIN, K. A. HOFMANN-MÜNCHEN, G. KEPPELER-HANNOVER, J. LEWKOWITSCH-LONDON, A. MORGEN-HOHENHEIM, B. NEUMANN-DARMSTADT, M. NIERENSTEIN-LIVERPOOL, O. SACKUR-BRESLAU, K. SPIRO-STRASSBURG I. E.

HERAUSGEGEBEN

VON

RICHARD MEYER

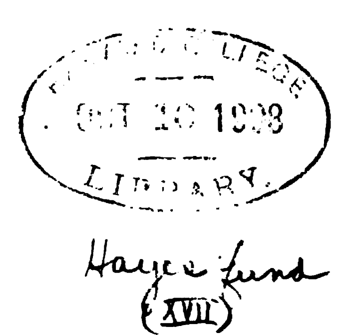
BRAUNSCHWEIG

XVII. JAHRGANG 1907

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1908



VORWORT.

Das Verzeichnis der Mitarbeiter weist diesmal die folgenden Veränderungen auf: 1. Das Kapitel „Physikalische Chemie", welches schon im vorigen Jahre durch Herrn Privatdozent Dr. O. Sackur in Breslau vertretungsweise bearbeitet wurde, ist jetzt ganz auf den Genannten übergegangen. — 2. Die Berichterstattung über das Hüttenfach hatte Herr Professor Dr. B. Neumann in Darmstadt die Güte zu übernehmen. — 3. Herr Dr. F. Quincke in Leverkusen sah sich infolge von Arbeitsüberhäufung genötigt, von der Berichterstattung zurückzutreten; er hat dem Jahrbuch der Chemie seine Arbeitskraft und praktische Erfahrung fünf Jahre lang zur Verfügung gestellt, wofür ihm Verleger und Herausgeber zu größtem Danke verpflichtet sind. Das bisher von ihm bearbeitete Kapitel „Anorganisch-chemische Großindustrie" hat Herr Privatdozent Dr. G. Keppeler in Hannover freundlichst übernommen.

Es sei dann noch gestattet, an dieser Stelle eine kritische Bemerkung kurz zu berühren, welche es bemängelte, daß in dem Kapitel „Physikalische Chemie" des vorigen Jahrganges die technischen Fortschritte der Elektrochemie nicht berücksichtigt worden sind. Darauf ist zu erwidern, daß technisch-chemische Prozesse, bei welchen der elektrische Strom als Energiequelle dient, in den Abschnitten „Hüttenfach" und „Anorganisch-chemische Großindustrie" eingehend besprochen wurden. Da sind sie auch in diesem Jahrgange wieder zu finden.

Braunschweig, im Juni 1908.

Der Herausgeber:

Richard Meyer.

VERZEICHNIS DER MITARBEITER.

Professor Dr. H. Beckurts, Geh. Medizinalrat, Braunschweig: Pharmazeutische Chemie; Chemie der Nahrungs- und Genußmittel.

Professor Dr. C. A. Bischoff, K. Staatsrat, Riga: Organische Chemie.

Professor Dr. M. Delbrück, Geh. Rat, und O. Mohr, Berlin: Gärungsgewerbe.

Professor Dr. J. M. Eder, K. K. Reg.-Rat, und Professor E. Valenta, Wien: Photographie.

Professor Dr. P. Friedlaender, Wien: Teer- und Farbenchemie; Chemische Technologie der Spinnfasern.

Professor Dr. C. Haeussermann, Ludwigsburg: Brenn- und Explosivstoffe.

Professor Dr. A. Herzfeld und W. Rosenkranz, Berlin: Technologie der Kohlehydrate.

Professor Dr. K. A. Hofmann, München: Anorganische Chemie.

Privatdozent Dr. G. Keppeler, Hannover: Anorganisch-chemische Großindustrie.

Dr. J. Lewkowitsch, London: Technologie der Fette und Erdöle.

Professor Dr. A. Morgen und G. Fingerling, Hohenheim: Agrikulturchemie.

Professor Dr. B. Neumann, Darmstadt: Hüttenfach.

Dr. M. Nierenstein, Liverpool: Gerberei.

Privatdozent Dr. O. Sackur, Breslau: Physikalische Chemie.

Professor Dr. K. Spiro, Straßburg i. E.: Physiologische Chemie.

INHALTSVERZEICHNIS.

I.

Seite

Physikalische Chemie. Von O. Sackur 1

Biographisches 1. — Literatur 4. — Allgemeine chemische Theorien 10. — Stöchiometrie: Gase 14. — Feste Stoffe 15. — Theorie der Lösungen 18. — Nicht wässerige Lösungen 25. — Kolloidale Lösungen 29. — Adsorption 31. — Verwandtschaftslehre: Thermochemie und Thermodynamik 32. — Gasgleichgewichte 34. — Heterogene Gasreaktionen 37. — Reaktionen in Lösungen 39. — Phasenregel, Legierungen 44. — Elektrochemie: Elektrochemisches Äquivalent, Leitvermögen 46. — Elektromotorische Kräfte 48. — Passivität 51. — Reststrom, Polarisation 52. — Photochemie 53.

II.

Anorganische Chemie. Von K. A. Hofmann 58

Biographisches 58. — Literatur 59. — Allgemeine Eigenschaften der Elemente: Atom- und Molekulargewichte 60. — Fortschritte in der Chemie der Elemente: Luft, Edelgase, radioaktive Stoffe 60. — Halogene 64. — Sauerstoffgruppe 65. — Stickstoffgruppe 67. — Kohlenstoffgruppe, Berylliumgruppe, Nickel, Kobalt, Eisen 68. — Vanadin, Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram 69. — Platingruppe 70. — Alkalimetalle 71. — Seltene Erden 72. — Legierungen 72. — Chemische Verbindungen. Verbindungen erster Ordnung: Wasserstoffverbindungen 73. — Halogenide 74. — Oxyde: Metalloidoxyde 77. — Metalloxyde 79. — Sulfide, Selenide 81. — Nitride 83. — Carbide, Boride, Silicide 84. — Verbindungen höherer Ordnung: Halogenosalze 86. — Doppeloxyde, Sauerstoffsäuren und Sauerstoffsalze 87. — Stickstoffgruppe 88. — Sauerstoffgruppe 90. — Kohlenstoffgruppe 91. — Borgruppe 96. — Erdgruppe 96. — Seltene Erden 97. — Ammoniak-, Aquo-, Hydroxo- und andere Molekularverbindungen 98. — Theorie der Basen 108.

III.

Organische Chemie. Von C. A. Bischoff 112

Biographisches 112. — Literatur 114. — Nomenklatur 119. — Isomerie 126. — Stereoisomerie: Das asymmetrische Kohlenstoffatom 129. — Äthylenbindung 142. — Stereoisomere Stickstoffkörper 143. — Stereoisomere Siliciumkörper 146. — Tautomerie 146. — Pseudomerie 149. — Motoisomerie 151. — Polymerie 153. — Um-

Seite

lagerungen 155. — Abspaltungen 157. — Additionen 159. — Substitutionen 162. — Oxydationen 165. — Reduktionen 168. — Hydrolyse 172. — Verkettungen 176. — Ringschließungen und Ringsprengungen: Kohlenstoffringe 183. — Sauerstoffringe 188. — Stickstoffringe 189. — Gruppenreagenzien 192. — Bestimmungsmethoden 195. — Regelmäßigkeiten bei Reaktionen 197. — Physikalische Eigenschaften 201. — Kohlenwasserstoffe 206. — Sauerstoffverbindungen 212. — Stickstoffverbindungen 218. — Anderweitige Verbindungen 228.

IV.

Physiologische Chemie. Von K. Spiro 231

Biographisches 231. — Literatur 231. — Allgemeines 232. — Eiweißkörper und Nucleoproteïde 237. — Spaltungsprodukte der Eiweißkörper 239. — Verdauung und Verwertung von Eiweiß und seinen Spaltungsprodukten 243. — Kohlehydrate und deren Enzyme 244. — Fette, Cholesterin, Lecithin (Lipoide) und deren Fermente 246. — Blut 248. — Leber und Galle 249. — Milch, Muskel, Knochen, Nebenniere, Niere, Speicheldrüse, Cerebrospinalflüssigkeit 250. — Harn 252. — Fermente 255. — Anorganisches 260.

V.

Pharmazeutische Chemie. Von Heinr. Beckurts 261

Literatur 261. — Neue Arzneimittel 261. — Zinksalze, Eisenpräparate, Mennige, Quecksilbersalze 267. — Metallisches Aluminium, Radiumpräparate, Tetrachlorkohlenstoff u. dgl., Kresole 268. — Suprarenin 269. — Atoxyl, Pikrolonsäure 270. — Alkaloide 270. — Glykoside 273. — Rhabarber 275. — Verschiedenes 276.

VI.

Chemie der Nahrungs- und Genußmittel. Von Heinr. Beckurts . 277

Allgemeines, Literatur 277. — Milch 278. — Fette 279. — Fleisch, Backwaren 281. — Fruchtsäfte, Honig, alkoholfreie Getränke 282. — Kakao 283. — Kaffee, Wasser, Wein 284.

VII.

Agrikulturchemie. Von A. Morgen und G. Fingerling 285

Biographisches 285. — Analytisches 286. — Atmosphäre und Wasser 287. — Boden 288. — Düngung 289. — Pflanzenphysiologie 292. — Tierphysiologie 293.

VIII.

Brenn- und Explosivstoffe. Von C. Haeussermann 300

Brennstoffe: Wärme- und Temperaturmessung 300. — Holz 300. — Torf 301. — Braunkohle, Steinkohle 302. — Flüssige Brennstoffe 303. — Generatorgase 304. — Wassergas 305. — Feuerungstechnik 305. — Steinkohlengas 306. — Acetylen und Carbid 308. — Explosivstoffe: Biographisches 308. — Cellulosenitrate 309. — Glycerinnitrate, Geschoßtreibmittel 312. — Sprengstoffe 314. — Initialzündungen 315. — Zündhölzer 316.

IX.

Seite

Hüttenfach. Von Bernhard Neumann 317

Wirtschaftliches, Biographisches 317. — Literarisches 318. — Statistisches 320. — Eisenhüttenwesen: Allgemeines, Geschichtliches 320. — Wirtschaftliches, Statistisches 321. — Eisenerze 321. — Roheisenerzeugung 323. — Gießerei 325. — Flußeisenerzeugung 326. — Erzeugung von Roheisen und Stahl im elektrischen Ofen 327. — Wissenschaftliche Untersuchungen 329. — Metallhüttenwesen: Geschichtliches, Wirtschaftliches 330. — Wissenschaftliches 331. — Aluminium 331. — Cadmium, Arsen 332. — Antimon, Quecksilber, Wismut 333. — Zinn, Nickel, Kobalt 334. — Zink 335. — Blei 337. — Silber, Gold 339. — Kupfer 340.

X.

Anorganisch-chemische Großindustrie. Von Gustav Keppeler . . 344

Biographisches 344. — Literatur 345. — Schwefel 348. — Schwefelerze und Röstöfen 350. — Schwefelsäure, Kammerbetrieb 351. — Kontaktverfahren 355. — Soda, Alkali 356. — Salzsäure und Chlor 357. — Alkalichloridelektrolyse 358. — Stickstoffverbindungen 359. — Tonindustrie 363.

XI.

Technologie der Kohlehydrate. Von A. Herzfeld und W. Rosenkranz 366

Zuckerfabrikation: Literatur, Biographisches 366. — Landwirtschaft 367. — Betrieb 373. — Analyse, Chemie des Zuckers 377. — Statistik und Nationalökonomie 380. — Stärke 383.

XII.

Gärungsgewerbe. Von M. Delbrück und O. Mohr 385

Literarisches 385. — Statistik 386. — Rohstoffe 387. — Verarbeitung der Rohstoffe 390. — Gärungsorganismen und Gärung: Gärungsorganismen, ihre Kultur, Ernährung, Einfluß von Reiz- und Giftstoffen 393. — Bestandteile der Gärungsorganismen, Gärungsenzymchemie 396. — Gärungsverlauf 397. — Technisches 399. — Gärungserzeugnisse: Bier 401. — Alkohol 402. — Essig 403.

XIII.

Technologie der Fette und Erdöle. Von J. Lewkowitsch 405

Fette und Wachse: Biographisches, Literatur 405. — Allgemeines 406. — Systematik. Neue Öle und Fette. Bestandteile der Öle. Fette und Wachse 410. — Analytische Untersuchungsmethoden 412. — Technische Produkte, technische Verfahren 414. — Erdöle: Petroleum. Theorie der Erdölbildung 415. — Petroleumfelder 419. — Systematik 420. — Untersuchungsmethoden 421. — Asphalt, Braunkohlenöle 422.

XIV.

Teer- und Farbenchemie I. Von P. Friedlaender 424

Biographisches 424. — Zwischenprodukte der Teerfarbenindustrie 424. — Farbstoffe: Allgemeines 432. — Azofarbstoffe 437.

Seite

— Di- und Triphenylmethanfarbstoffe 441. — Chinolin- und Akridinfarbstoffe 448. — Chinonimidfarbstoffe 451. — Oxyketonfarbstoffe 457. — Indigo 463. — Schwefelfarbstoffe 467. — Farbstoffe unbekannter Konstitution 468.

XV.

Teer- und Farbenchemie II. Von P. Friedlaender 471

Patente: Roh- und Zwischenprodukte 471. — Azofarbstoffe 476. — Triphenylmethanfarbstoffe 481. — Chinolin- und Akridinfarbstoffe; Chinonimidfarbstoffe 482. — Anthrachinonfarbstoffe 485. — Indigo 492. — Schwefelfarbstoffe 499.

XVI.

Chemische Technologie der Spinnfasern. Von P. Friedlaender . . 501

Wirtschaftliches, Literarisches 501. — Spinnfasern 502. — Färberei und Zeugdruck 505. — Entschlichtung, Appretur 511.

XVII.

Gerberei. Von M. Nierenstein 512

Biographisches 512. — Das Wesen der Gerberei 512. — Chemie der Gerbstoffe 514. — Literarisches 515.

XVIII.

Photographie. Von J. M. Eder und E. Valenta 516

Photochemische Reaktionen 516. — Spektralanalyse, Spektrumphotographie 519. — Künstliche Lichtquellen 522. — Farbenphotographie 524. — Farbstoffe, Optische Sensibilisatoren. Lichtbilder 527. — Fernphotographie; Emulsionsbereitung, Trockenplatten 528. — Latentes Bild, Entwickler, Hervorrufung des Bildes 529. — Kopierverfahren mit Silbersalzen 532. — Verstärken, Abschwächen, Tonen und Fixieren von Silberbildern 533. — Kopierverfahren ohne Silbersalze, Chromatophotographie 535.

Physikalische Chemie.

Von

O. Sackur.

Biographisches. Wohl selten hat unsere Wissenschaft eine Reihe so klangvoller Namen verloren wie im Jahre 1907. Am 2. Februar starb Dmitri Iwanowitsch Mendelejeff im Alter von 73 Jahren. Schon seine ersten Arbeiten sind von dem Gedanken geleitet, daß eine genaue Kenntnis der physikalischen Eigenschaften von Elementen und Verbindungen auch für deren chemische Charakteristik von großer Bedeutung ist, und sie führen den jungen Forscher zur Erkenntnis der periodischen Anordnung der Elemente, die er im Jahre 1869 in seiner berühmten Abhandlung „Die Beziehung der Eigenschaften zu den Atomgewichten der Elemente“ veröffentlicht. Es erübrigt sich, an dieser Stelle auf die Bedeutung des periodischen Systems für die theoretische Chemie einzugehen, es möge nur daran erinnert werden, daß alle Verbesserungen und Umänderungen, die im Laufe der Jahre in Vorschlag gebracht sind, die wesentlichsten Gedanken Mendelejeffs beibehalten haben.

Während die Aufstellung des Elementensystems seinem Entdecker die verdiente Berühmtheit und Anerkennung von seiten der Mitwelt verschafft hat, sind seine übrigen außerordentlich zahlreichen Arbeiten außerhalb Rußlands vielleicht nicht gebührend gewürdigt worden. Vor allem gilt dies von seinen Arbeiten über die Theorie der Lösungen, in denen konsequent die chemische Auffassung des Lösungsganges vertreten wird, und die in einem 1887 veröffentlichten, 520 Seiten starken Werke „Die Untersuchung wässeriger Lösungen nach dem spezifischen Gewicht“ zusammengefaßt werden. Wenn auch nicht alle Schlußfolgerungen Mendelejeffs als völlig sichergestellt zu betrachten sind, so verdient doch das große, fast ausschließlich durch eigene Experimentaluntersuchungen beigebrachte Tatsachenmaterial die größte Beachtung. Von großem Interesse

sind auch Mendelejeffs letzte Arbeiten, die auf mehr spekulativer Basis die Einordnung des Weltäthers in das Elementensystem bezwecken.

Zwei Tage nach Mendelejeff starb sein Landsmann Nikolai Alexandrowitsch Menschutkin (geb. 1842). Ebenso wie jener hat auch Menschutkin einen Teil seiner wissenschaftlichen Ausbildung in Deutschland erhalten und dann lange Jahre als Professor an der Petersburger Universität gewirkt. Trotzdem seine meisten Arbeiten sich mit Gegenständen der organischen Chemie befaßten, sind sie auch für die physikalische Chemie von weittragender Bedeutung. Menschutkin war der erste, der den Einfluß des Lösungsmittels auf den Verlauf und die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen systematisch untersucht hat. Bei seinen zahlreichen Versuchen über die Bildung von Estern, Amiden und anderen Körperklassen interessierte ihn niemals die betreffende Reaktion als einzelner Fall, sondern er suchte stets die allgemeine Gesetzmäßigkeit des chemischen Geschehens festzustellen, und zwar bereits zu einer Zeit, in der die chemische Dynamik noch in ihrer ersten Entwickelung begriffen war.

Am 8. Februar starb Hendrik Willem Bakhuis Roozeboom (geb. 1854) mitten in der Vollkraft seines Schaffens. Sein Lebenswerk gehört vollkommen der physikalischen Chemie an, und zwar einem eng umgrenzten Gebiete, der Phasenlehre, in der allerdings seine Arbeiten, nächst denen von Willard Gibbs, grundlegend gewesen sind. Mit großem experimentellem Geschick hat Roozeboom zuerst die Gleichgewichtsverhältnisse klargestellt, die zwischen einem Salz, seinen Hydraten und dem Lösungsmittel Wasser bestehen, und sich dann den verwickelteren Systemen mit mehr als zwei Komponenten zugewendet. Aus dem Amsterdamer Laboratorium, dessen Leitung er 1896 als Nachfolger van 't Hoffs übernahm, sind eine große Anzahl sehr wertvoller Untersuchungen über diese Gegenstände hervorgegangen. Roozeboom hat selbst eine vollständige Zusammenfassung aller heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre[1]) in Angriff genommen, doch ist diese leider unvollendet, da nur die ersten beiden Bände des großzügig angelegten Werkes abgeschlossen sind.

In Marcelin Berthelot (geb. 1827, gest. 18. März 1907) hat die französische Chemie ihr unbestrittenes Oberhaupt und die gesamte Wissenschaft einen der vielseitigsten und fruchtbarsten Forscher aller Zeiten verloren. Während seines mehr als 50jährigen Schaffens hat Berthelot über 1500 Abhandlungen veröffentlicht und in sämtlichen Gebieten der reinen und angewandten Chemie Bedeutendes, wenn nicht Grundlegendes geleistet. Für die Ent-

[1]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn.

wickelung der physikalischen Chemie sind von besonderer Bedeutung geworden die erstmalige Untersuchung einer unvollständig verlaufenden Reaktion, nämlich der Esterbildung in homogener Lösung (gemeinsam mit Péan de St. Gieles), die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln (mit Jungfleisch) und die gleichzeitig und unabhängig von Julius Thomsen durchgeführte Grundlegung der Thermochemie. Die von ihm erfundene und nach ihm benannte „Bombe“ ermöglicht eine früher ungeahnte Genauigkeit kalorimetrischer Arbeiten, besonders an organischen Stoffen. Auch bei der Untersuchung der Explosionsvorgänge an festen Stoffen und Gasen bewies er einen ungewöhnlichen experimentellen Erfindungssinn und den ihm eigenen Scharfblick, die wissenschaftliche Bedeutung bisher nur wenig bekannter Tatsachen zu erkennen.

Es darf allerdings nicht verhehlt werden, daß sich Berthelot häufig einem von anderer Seite ausgehenden Fortschritt fast starrköpfig verschloß und sich wohl nicht einmal die Mühe gab, die Arbeiten anderer zu lesen. Nur so ist es zu erklären, daß er der Entwickelung der physikalischen Chemie, wie sie sich an die Namen van 't Hoff, Arrhenius und Nernst knüpft, verständnislos gegenüberstand und bis an sein Lebensende an seinem „Principe du travail maximum“ festhielt, obwohl die rein thermische Bildung endothermer Verbindungen, die nach diesem Prinzip unmöglich sein sollte, einwandsfrei bewiesen ist. Aber gerade diese Einseitigkeit ist vielleicht bei Berthelot die Folge seiner ungeheuren Vielseitigkeit und des felsenfesten Selbstvertrauens, das er sich durch seine jahrzehntelangen Forschungen erworben hatte. Da sein Lebenswerk tatsächlich die ganze Chemie umfaßte, so schien ihm wohl zuletzt jeder von außen kommende Fortschritt unmöglich zu sein.

Nur kurze Zeit nach Berthelot starb Henri Moissan (geb. 1852). Moissan war kein theoretischer Chemiker, sondern ein präparativer Anorganiker, dessen wesentliches Interesse sich auf die Darstellung neuer Stoffe richtete, und der hierin, wie wenige, vom Erfolg begünstigt wurde. Es gelang ihm die Darstellung des Fluors, des Calciumcarbids und vieler anderer Verbindungen von Elementen, an deren Verbindungsfähigkeit man früher gezweifelt hatte, z. B. von Boriden, Nitriden, Phosphiden usw., ferner die erste einwandfreie Darstellung künstlicher Diamanten durch plötzliche Erstarrung von Kohlenstoff, der in geschmolzenem Eisen gelöst war. Er verdankte diese Erfolge der großen Umsicht und dem experimentellen Geschick, mit dem er physikalische Hilfsmittel in den Dienst der präparativen Chemie stellte, z. B. durch seine berühmte Erfindung des elektrischen Lichtbogenofens. Sein Lebenswerk ist ein beredtes Beispiel für den Wert, den auch für den reinen

Chemiker die zielbewußte Beherrschung der physikalischen Kräfte besitzt.

Das Jahr 1907 schloß mit der Trauerkunde vom Tode Lord Kelvins (William Thomson, geb. 1824). Es ist hier nicht der Ort, auf die Bedeutung Lord Kelvins als Physiker einzugehen, es soll nur daran erinnert werden, welchen Wert seine Arbeiten auch für unsere Wissenschaft besessen haben. Gleichzeitig mit Clausius erkannte er die große Bedeutung und die Allgemeingültigkeit des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik und bahnte damit den Weg, den die neuere physikalische Chemie eingeschlagen hat. Sein mit Joule ausgeführter Strömungsversuch von Gasen bildet die Grundlage, auf der heute nach dem Lindeschen Verfahren die Luft und andere permanente Gase verflüssigt werden. Noch im höchsten Alter hat er sich ein reges Interesse für die wichtigsten chemischen Fragen bewahrt und mehrfach in den Streit um die Konstitution des Atoms und die Umwandlungsfähigkeit der Elemente eingegriffen, allerdings nur, um vor zu weitgehenden Spekulationen zu warnen. Wir sehen in ihm einen Naturforscher von ungewöhnlicher Vielseitigkeit, wie ihn vielleicht die neuere Zeit mit ihrer weitgehenden Spezialisierung der Wissenschaften überhaupt nicht mehr hervorzubringen imstande ist.

Literatur. W. Nernsts „Lehrbuch der Theoretischen Chemie“ ist in 5. Auflage erschienen[1]). Die Anlage des Ganzen ist unverändert geblieben, doch haben einzelne Kapitel nicht unerhebliche Umarbeitungen und Einschiebungen entsprechend dem neuesten Stande der Forschung erfahren. Von besonderem Interesse ist die eingehende Entwickelung der neuen thermodynamischen Hypothese des Verfassers und ihre Bestätigung an zahlreichen Beispielen. Eine eingehende Würdigung dieses für jeden physikalischen Chemiker unentbehrlichen Werkes erscheint überflüssig.

Von dem bereits im Vorjahre angezeigten Lehrbuche von F. W. Küster[2]) sind 1907 die Lieferungen 5 bis 8 veröffentlicht worden, die die chemische Statik zu Ende führen und die Anfangsgründe der Kinetik bringen. Die allgemeine Charakteristik des Werkes muß im Berichte des Vorjahres nachgelesen werden, die Form der Darstellung schließt sich der der ersten Lieferungen eng an. Wiederum ist die Anwendung der Mathematik auf das allernotwendigste beschränkt und die Gesetze der Reaktionsgeschwindigkeit für mono- und bimolekulare Reaktionen sind sogar in elementarer Form abgeleitet worden. Für die trimolekulare Reaktion mußte dann die sonst so verpönte Integration aus-

---

[1]) Stuttgart, Ferd. Enke. — [2]) Heidelberg, Karl Winter; vgl. dieses Jahrb. XVI, S. 4 (1906).

geführt werden. Dem Berichterstatter scheint allerdings, daß, wenn die höhere Mathematik nun einmal nicht gänzlich zu umgehen ist, sie auch an anderen Stellen mit Erfolg hätte verwendet werden können. Sachliche Einwendungen gegen den Inhalt des Gebotenen sind an keiner Stelle erforderlich, vielmehr ist fast durchweg die einwandfreie Art der Darstellung mit Freude hervorzuheben. Hoffentlich kann im nächsten Jahre über den Abschluß des Werkes berichtet werden.

Ein kurzes aber gutes Lehrbuch der physikalischen Chemie stellt das Büchlein von W. Herz, „Physikalische Chemie als Grundlage der analytischen Chemie", dar, das als dritter Band der Monographiensammlung „Die chemische Analyse" erschienen ist[1]). Da fast alle Kapitel der physikalischen Chemie für den Analytiker von Bedeutung sind, so mußten sie dementsprechend berücksichtigt werden. Nach Form und Inhalt des Gebotenen kann das Buch jedem Studierenden wie dem Techniker zur Einführung in die physikalische Chemie aufs wärmste empfohlen werden.

Als Einführung in die Laboratoriumspraxis des physikalischen Chemikers sind W. A. Roths „Physikalisch-Chemische Übungen" zu betrachten[2]). Da auch hier nichts vorausgesetzt wird, sondern an der Hand der experimentell zu behandelnden Aufgaben die wichtigsten Gesetze und Theorien erst entwickelt werden, so kann auch dieses Buch als Einführung in die physikalische Chemie dienen und unterscheidet sich dadurch von dem bekannten Ostwald-Luther, das mehr ein Hilfsbuch für den Forscher darstellt. Die Auswahl der Übungsbeispiele ist im wesentlichen dem Nernstschen Praktikum entnommen.

Kurt Arndt behandelt „Technische Anwendungen der Physikalischen Chemie"[3]). Ein derartiges Buch ist zweifellos einem Bedürfnis entsprungen und muß einen doppelten Zweck verfolgen. Einmal muß es dem Techniker an der Hand der ihm bekannten Verfahren die Bedeutung klar machen, die eine Kenntnis der physikalischen Chemie für die fruchtbringende Fortentwickelung der Industrie besitzt, und zweitens kann es dem physikalisch-chemischen Forscher neue und wichtige Probleme aufweisen. Der erste Zweck ist in dem vorliegenden Werke wohl befriedigend erfüllt, dagegen hat der Berichterstatter einige für jeden Bearbeiter des Gegenstandes wohl naheliegende Fingerzeige für die zukünftige Forschung vermißt. Aus der Überfülle des Stoffes hat der Verfasser eine im allgemeinen recht geschickte Auswahl getroffen und in leicht verständlicher und klarer Form dargestellt. Nur gegen die scheinbar willkürliche Anordnung der einzelnen Kapitel ließen

[1]) Stuttgart, Ferd. Enke. — [2]) Hamburg, Leopold Voss. — [3]) Berlin, Mayer u. Müller.

sich pädagogische Bedenken geltend machen. Es ist wohl nicht zweckmäßig, die theoretisch und experimentell schwierige Darstellung der Salpetersäure aus Luft an den Anfang des ganzen Werkes zu stellen, während die viel instruktivere Kontaktschwefelsäure erst im dritten Kapitel behandelt wird. Ferner soll für die hoffentlich bald erscheinende zweite Auflage die Bitte ausgesprochen werden, daß in diese unter anderem ein Kapitel über die Thermodynamik der Wärmekraftmotoren aufgenommen werden möge.

Von besonderem Interesse und Wert für den Physiko-Chemiker ist der im Berichtsjahre erschienene 3. Band des Müller-Pouilletschen „Lehrbuches der Physik und Meteorologie" (10. umgearbeitete und vermehrte Auflage, herausgegeben von L. Pfaundler)[1], der die Abschnitte Wärmelehre (L. Pfaundler), Chemische Physik (K. Drucker), Thermodynamik (A. Wassmuth) und Meteorologie (J. Hann) enthält. Die chemische Physik umfaßt die Lehre von den Aggregatzuständen und ihren Umwandlungen und die Thermochemie, die Elektrochemie wird gesondert behandelt werden. Ihre Darstellung ist nicht nur einwandfrei, sondern auch angenehm lesbar, und das gleiche gilt von dem Abschnitt über Thermodynamik, der im Gegensatz zu seiner Behandlung in den meisten physikalischen Büchern dem Verständnis und den Vorkenntnissen des Chemikers angepaßt ist. Die übrigen Abschnitte des Werkes entziehen sich der Beurteilung des Referenten.

Der zweite Halbband des dritten Bandes von B. Weinsteins[2] „Thermodynamik und Kinetik der Körper" stellt kein Lehrbuch, sondern ein eingehendes und nahezu vollständiges Hand- und Nachschlagebuch der Elektrochemie dar. Sowohl die mathematischen Entwickelungen wie die experimentellen Ergebnisse und Literaturnachweise sind sehr ausführlich behandelt. Die Darstellungsweise lehnt sich im allgemeinen an die von Planck und Jahn in die Elektrochemie eingeführte Ableitung der speziellen Ergebnisse aus allgemeinen thermodynamischen usw. Gleichungen an, doch tritt an vielen Stellen eine selbständige und kritische Auffassung der bisherigen Forschungsergebnisse zutage. Naturgemäß behandelt das Werk nicht ausschließlich elektrochemische Vorgänge, sondern auch die damit eng zusammenhängenden osmotischen und chemischen Erscheinungen. Der Berichterstatter kann allerdings nicht verhehlen, daß er mit der Anordnung des Stoffes nicht an allen Stellen einverstanden ist und daß ihm das Verständnis häufig Schwierigkeiten gemacht hat. Zu bedauern ist, daß das ganze Buch keine einzige Abbildung enthält. Gerade bei der Beschreibung elektrochemischer Experimente ist eine Schaltungsskizze häufig von großem Wert. Doch soll durch diese kleinen Ausstellungen

[1]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn. — [2]) Ibid.

der Wert des großangelegten Werkes als Nachschlagebuch nicht im mindesten in Frage gestellt werden.

G. C. Schmidts[1]) „Kathodenstrahlen" (Sammlung Wissenschaft) sind in zweiter Auflage erschienen. Die kurze Zeit von drei Jahren, in der die erste Auflage vergriffen wurde, zeigt am besten, welches Interesse man dem Gegenstande entgegenbringt und in welchem Grade dasselbe durch das Studium des Büchleins befriedigt wird. Die zweite Auflage enthält einige Zusätze, die dem neuesten Stande der Forschung gerecht werden.

In der gleichen Sammlung erschien J. P. Kuenen: „Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten und die Kontinuitätstheorie"[2]). Wie der Verf. im Vorwort mit Recht hervorhebt, bedarf die Publikation einer Monographie dieses Inhalts keiner Rechtfertigung und, wie der Berichterstatter hinzufügen möchte, auch keiner Empfehlung. An der Nützlichkeit der van der Waalsschen Theorie ist nicht zu zweifeln, auch wenn die Forschung die Unrichtigkeit der ursprünglichen Gleichung in vielen Fällen erwiesen hat. Gerade der Physiko-Chemiker muß diesem Gebiete das größte Interesse entgegenbringen, da die Zukunft der Theorie der Lösungen noch immer des Mannes harrt, der, wie van der Waals, die Abweichungen von den idealen Gasgesetzen theoretisch zu erklären und zu berechnen lehren könnte. Die Darstellung der vorliegenden Monographie ist mustergültig und setzt, was vielen Chemikern besonders erwünscht sein dürfte, kein allzu großes Maß mathematischer und theoretisch-physikalischer Kenntnisse voraus.

Das Gleiche gilt von M. Levins Übersetzung der „Radioaktiven Umwandlungen"[3]) Rutherfords. Der geniale Forscher faßt in diesem Werke alle Ergebnisse der Radioaktivitätsforschung zusammen und zeigt, wie sich die überraschendsten Tatsachen im Lichte der Hypothese vom Zerfall der radioaktiven Atome zu einem in sich geschlossenen wissenschaftlichen System verknüpfen lassen. Die Übersetzung ist einwandfrei.

Ein eigenartiges und interessantes Buch sind die „Prinzipien der Chemie" von Ostwald, die der Verfasser als „Einleitung in alle chemischen Lehrbücher" bezeichnet. Ostwald[4]) stellt sich die Aufgabe, das rein Empirische vom Hypothetischen unserer Wissenschaft zu trennen, doch ist es schwer zu erkennen, an welchen Leserkreis er sich mit diesem Werke wendet. Es scheint fast, als ob Ostwald den Lernenden über- und den Forscher unterschätzt. Dem Anfänger und dem Studierenden dürfte das Buch nur schwer

---

[1]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn. — [2]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn; Wissenschaft, Heft XX. — [3]) Ibid., Heft XXI. — [4]) Leipzig, Akadem. Verlagsgesellschaft.

verständlich sein, denn die in ihm mitgeteilten Tatsachen werden niemals an der Hand einzelner Versuchsanordnungen oder von bestimmten Beispielen (es findet sich z. B. in dem ganzen Buch kein einziger Literaturnachweis) beschrieben, sondern nur in der allgemeinsten Form mitgeteilt. Dem ausgebildeten physikalischen Chemiker dagegen wird vieles selbstverständlich und daher uninteressant erscheinen. Die bemerkenswertesten Kapitel sind diejenigen, die sich mit den Begriffen Element und Verbindung beschäftigen und die im wesentlichen als Ausführung der von Ostwald 1904 gehaltenen Faraday-Lekture aufzufassen sind[1]). Es wird gezeigt, daß sich die Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen auch ohne die Atomtheorie empirisch ableiten lassen. Ob aber damit ein Fortschritt erzielt ist, scheint dem Berichterstatter zweifelhaft, jedenfalls wohl nicht im Sinne einer ökonomischen Wissenschaft. Trotz dieser Bedenken jedoch wird jeder selbständig denkende Chemiker in diesem Werke eine Fülle von Anregungen finden.

In „Das Werden der Welten" macht Svante Arrhenius den Versuch, die neueren Ergebnisse der physikalischen und physikalisch-chemischen Forschung auf die Erklärung des gesamten Weltbildes auszudehnen[2]). Die alte Kant-Laplacesche Theorie muß aufgegeben, beziehungsweise umgearbeitet werden, weil sie den Strahlungsdruck und die kinetische Theorie der Gase, die für das Entstehen und Vergehen der Weltkörper von größter Bedeutung sind, nicht berücksichtigt. Für den Chemiker sind aus dem reichhaltigen und durchweg anregenden Werke vor allem zwei Punkte von größtem Interesse. Erstens nämlich widerlegt Arrhenius den zuerst von Clausius gezogenen, und wohl für jeden Naturforscher höchst fatalen Schluß, daß die Entropie der Welt einem Maximum zustrebt und daher ein Wärmetod eintreten muß. In einem Gase nämlich besitzen die einzelnen Molekeln sehr verschiedene Geschwindigkeit, deren Mittelwert allerdings im abgeschlossenen System einen konstanten Betrag erreicht. An der Peripherie der Weltkörper dagegen werden diejenigen Molekeln, die eine extrem große und dem Mittelpunkt abgekehrte Geschwindigkeit besitzen, die Gravitation überwinden und in den Weltraum hinausfliegen können. Dadurch ist die Möglichkeit zu einer Temperaturerhöhung auf einem anderen Weltkörper gegeben und der allgemeine Wärmetod ist nicht zu befürchten. Der zweite Punkt betrifft die Anwesenheit der leichtesten Elemente auf den heißesten Sternen und in den Nebelflecken. Aus diesem Umstande hatte man bekanntlich geschlossen, daß die schwereren Elemente sich bei den höchsten

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 572. — [2]) Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig. Übersetzt von L. Bamberger.

Temperaturen in die leichteren zersetzen. Diese Annahme ist unbegründet, da aus den eben entwickelten Gründen die heißesten Weltkörper gerade aus den leichtesten Molekeln bestehen müssen. Arrhenius kommt zu dem Schluß, daß die Welt, als Ganzes genommen, immer von gleicher Art war, wie sie jetzt ist, und eine kontinuierliche Reihe von Kreisprozessen durchläuft. Materie, Energie und Leben wechseln nur Form und Platz im Raume. Auf die übergroße Fülle von neuen und fruchtbaren Ideen kann an dieser Stelle leider nicht näher eingegangen werden.

Ein ähnlich anregendes Buch sind die „Theorien der Chemie" von Arrhenius[1]), das den Inhalt einer Reihe von an der kalifornischen Universität Berkeley gehaltenen Vorträgen wiedergibt und bezeichnenderweise mit einem Kapitel über den Nutzen der Theorien beginnt. Die wichtigsten neueren Theorien werden dann in ihrer geschichtlichen Entwickelung verfolgt und als Folgerungen der älteren Anschauungen dargestellt.

Ebenfalls historischen Charakter besitzen die „Leitlinien der Chemie" von Ostwald[2]), sieben gemeinverständliche Vorträge aus der Geschichte der Chemie, die der Verfasser zweimal in Amerika vor einem größeren Publikum, das nicht nur aus Fachgenossen bestand, gehalten hat. Wie immer hat Ostwald auch hier mehr Wert auf die allmähliche Ausgestaltung der Begriffe und Anschauungen als auf die Erforschung einzelner Tatsachen gelegt und hierdurch einen wertvollen Beitrag zur Entwickelungsgeschichte der Wissenschaft geschaffen. In außerordentlich lebendiger und fesselnder Form wird dem Hörer bzw. Leser der Inhalt unseres heutigen chemischen Wissens vorgetragen. Der wohlverdiente Erfolg des Buches ist am besten daraus zu ersehen, daß es bei Abfassung des Berichtes bereits in zweiter Auflage vorliegt.

Ein sehr nützliches Buch ist die „Metallographie in elementarer Darstellung" von Rudolf Ruer[3]). Unsere Kentnis der Konstitution der Metallegierungen hat in der letzten Zeit solche Fortschritte gemacht, daß eine zusammenfassende Darstellung der hierzu benutzten Methoden als eine dankenswerte Aufgabe erschien, und diese ist dem Verfasser, der sich durch eine Reihe von Experimentalarbeiten auf dem einschlägigen Gebiete einen rühmlichen Namen erworben hat, ausgezeichnet gelungen. Am Anfang werden die Gesetze des heterogenen Gleichgewichts zwischen festen Stoffen und ihren Schmelzen entwickelt, damit auch diejenigen Leser, die nur die Grundtatsachen der Chemie und Physik kennen, den Methoden und Ergebnissen volles Verständnis entgegenbringen

---

[1]) Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig. Übersetzt von A. Finkelstein. — [2]) Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1906. 2. Aufl. 1908. — [3]) Verlag von Leop. Voss, Hamburg u. Leipzig.

können. Mit besonderer Freude ist es zu begrüßen, daß nicht das Schema der Phasenregel angewendet wird, weil, wie der Verfasser selbst bemerkt, diese wohl eine Übersicht über die möglichen Gleichgewichte und ein Mittel zu ihrer Klassifikation, aber weniger den Schlüssel zum Verständnis des einzelnen Falles bietet. Daher wird das Werk hoffentlich dazu beitragen, die Abneigung mancher Chemiker gegen dieses theoretisch und praktisch gleich wichtige Kapitel zu überwinden.

A. v. Koranyi und P. F. Richter geben ein „Handbuch der Physikalischen Chemie und Medizin“ heraus, dessen erster Band im Berichtsjahr erschienen ist[1]). Derselbe enthält die folgenden Kapitel: Physikalisch-chemische Einleitung und Methoden von M. Roloff, Physikalische Chemie der Respiration von A. Loewy, das Blut in physikalisch-chemischer Beziehung von M. Oker-Blom, Physikalische Chemie in der Physiologie der Resorption, der Lymphbildung und der Sekretion von R. Höber, Muskel und Nervenphysiologie von H. Boruttau und die Regulation des osmotischen Druckes im tierischen Organismus von F. Bottazi; also alles Gegenstände, die nicht nur den Biologen, sondern auch den physikalischen Chemiker außerordentlich interessieren müssen. Der Zweck des ganzen Werkes ist es, eine zusammenfassende Übersicht über die Beziehungen zu geben, die die neuere physikalisch-chemische Forschungsweise mit dem Gebiete der Gesamtmedizin verknüpfen und der Förderung der letzteren zu dienen. Der Kompetenz des Berichterstatters unterliegt nur der erste Abschnitt, der ein kurzes Lehrbuch der Physikalischen Chemie darstellt. Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, daß sein Inhalt den neuesten Stand der Forschung wohl einwandsfrei darstellt. Auf 230 Seiten sind jedoch nicht nur die allgemeinen Gesetze und Methoden, sondern auch eine solche Fülle von Tatsachen zusammengedrängt, daß an die Aufmerksamkeit des Lesers nicht unerhebliche Anforderungen gestellt werden. Dies gilt besonders für das erste und zweite Kapitel (Allgemeine Eigenschaften der Materie und Energie), die wohl nur demjenigen ohne weiteres verständlich sind, der bereits über ein beträchtliches Maß von physikalischen und chemischen Kenntnissen verfügt.

Allgemeine chemische Theorien.

Die bedeutendste Entdeckung des Jahres 1907 ist die Umwandlung von Elementen in andere Elemente von niedrigerem Atomgewicht, die W. Ramsay und A. Cameron bei der Einwirkung der Radiumstrahlen beobachtet haben[2]). Bei der Behandlung einer

[1]) Leipzig, Verlag von G. Thieme. — [2]) Journ. Chem. Soc. London 91, 1593.

Kupfersulfatlösung mit Radiumemanation wurde ein geringer Rückstand gefunden, in welchem spektroskopisch deutlich Lithium nachgewiesen wurde. Dieses auffallende Ergebnis wurde durch eine Reihe von Versuchen, die unter Innehaltung aller erdenklichen Vorsichtsmaßregeln angestellt waren, mehrfach bestätigt. Auch Natrium und Calcium befanden sich in dem Rückstande, doch ist die Möglichkeit nicht ganz auszuschließen, daß diese Elemente aus dem Glase stammen. Bei der Einwirkung der Emanation auf reines Wasser entsteht neben Wasserstoff und Sauerstoff auch Neon, aber keine Spur von Helium, das sich aus der trockenen Emanation bekanntlich bildet, in Gegenwart von Kupfernitratlösung dagegen Stickstoff, offenbar durch Reduktion der Salpetersäure, und außerdem Argon.

Zur Erklärung dieser neuen und überraschenden Tatsachen nehmen die Verfasser im Gegensatz zu Rutherford an, daß die α-Teilchen nicht aus Heliumatomen bestehen. Beim Auftreffen der α-Teilchen auf die Atome der Emanation werden diese gespalten, und es entsteht, wenn die Emanation allein vorhanden ist, Helium. Ist dagegen das Emanationsatom mit der schweren Wassermolekel verbunden, so geht seine Zersetzung nicht so weit, sondern bleibt schon beim Neon stehen, bei Gegenwart der noch schwereren Cu-Atome sogar schon beim Argon. Es scheint, als ob beim Zusammenprall mit einem α-Teilchen ein Atom in kleinere Atome derselben Gruppe gespalten wird, z. B. das Cu in Li und vielleicht auch in Na. Dafür spricht auch die allerdings erst einmal gemachte Beobachtung, daß eine Thoriumlösung dauernd Kohlendioxyd entwickelt.

Es ist wohl kaum möglich, über die Frage nach der Umwandlungsfähigkeit der Elemente schon jetzt ein sicheres Urteil abzugeben; doch ist zu betonen, daß ihre Bejahung völlig in den Rahmen der Anschauungen fällt, die sich in den letzten Jahren unter dem Einfluß der Radium- und der Spektralforschung herausgebildet haben.

Schon im Vorjahre war berichtet worden[1]), daß Norman R. Campbell allen Elementen eine gewisse spontane Strahlungsfähigkeit zuschreibt, und daß diese Radioaktivität lediglich eine Eigenschaft des Atoms und von dem Verbindungszustande usw. unabhängig ist. Gemeinsam mit Alexander Wood wurde nunmehr die Aktivität einer großen Zahl von Salzen untersucht[2]) und gefunden, daß die Kaliumsalze die stärkste Aktivität besitzen. Kalium sendet sogar mehr Strahlen aus als Blei, doch ist diese größere Aktivität vielleicht nur eine scheinbare, weil die Strahlen des Kaliums die durchdringenderen sind. Im elektrostatischen

[1]) Dieses Jahrb. XVI, S. 9 (1906). — [2]) Proc. Cambridge Phil. Soc. 14, 15, 211.

Felde werden die Kaliumstrahlen ebenso wie β-Strahlen abgelenkt. Greinacher vermochte dagegen mit Hilfe einer empfindlichen kalorimetrischen Methode keine Radioaktivität bei Metallen und ihren Salzen nachzuweisen[1]); jedenfalls geben die benutzten Stoffe weniger als den millionsten Teil der Wärme ab, die die gleiche Menge Ra entwickelt. Die von Campbell konstatierte Aktivität des Bleis scheint lediglich auf eine geringe Beimengung von Polonium zurückzuführen zu sein, da Elster und Geitel durch mehrfache Versuche die Identität beider Strahlungen nachgewiesen haben[2]). Zu dem gleichen Ergebnis kommt auch McLennan[3]), so daß die Radioaktivität von gewöhnlichen Stoffen noch mindestens als fraglich bezeichnet werden muß.

Campbell berechnet aus der Annahme, daß die potentielle Energie eines Elektrons innerhalb des Atoms etwa gleich seiner kinetischen Energie beim Austritt ist, die Zahl der im Radiumatom enthaltenen Elektronen zu $2{,}5 \cdot 10^5$[4]). Die gleiche Zahl ergibt sich durch Division der relativen Atomgewichte von Ra und des Elektrons (226/0,001). Auf die Berechnungen Pellats über die Ladung eines einwertigen Ions in Lösungen und die Größe seines Durchmessers im absoluten Maße sei an dieser Stelle nur hingewiesen[5]).

Bekanntlich war es bisher nur gelungen, freie negative Elektronen zu beobachten, während die positive Elektrizität unauflöslich mit der wägbaren Materie verbunden schien. Lilienfeld hat nun im hohen Vakuum bei großer Stromdichte Strahlen beobachtet[6]), die sich im Sinne der positiven Elektrizität bewegen, und deren Teilchen ein Verhältnis von Ladung zu Masse besitzen, die dem entsprechenden Werte der negativen Elektronen gleichkommt. Er glaubt daher, daß diese Strahlen aus freien positiven Elektronen bestehen. Doch muß wohl noch eine Bestätigung dieses Ergebnisses abgewartet werden, da es J. J. Thomson bei seinen Untersuchungen über die Kanalstrahlen, die er als Strahlen positiver Elektrizität bezeichnet, niemals gelungen ist, eine Trennung der Ladung von den Atomen der bekannten Elemente zu erreichen[7]). Auch die von Gehrcke und Reichenheim untersuchten Anodenstrahlen, die von mit Salzen umgebenen Anoden ausgehen, bestehen aus den positiv geladenen Metallatomen des betreffenden Salzes[8]).

Es ist eine bereits mehrfach erörterte Streitfrage, ob die Spektren der Metalle auf reiner Temperaturstrahlung oder auf sogenannter Chemiluminescenz beruhen. Im ersteren Falle

---

[1]) Ann. d. Phys. [4] 24, 79. — [2]) Physikal. Zeitschr. 7, 841; 8, 273, 776. — [3]) Ibid. 8, 556. — [4]) Proc. Cambridge Phil. Soc. 14, 287. — [5]) Compt. rend. de l'académie 144, 502. — [6]) Ber. d. deutsch. phys. Ges. 5, 125. — [7]) Phil. Mag. [6] 13, 561. — [8]) Ber. d. deutsch. physikal. Ges. 4, 559; 5, 76; Physikal. Zeitschr. 8, 726.



müßten die Metalle in allen Flammen, sofern diese nur die nötige Temperatur besitzen, die gleiche Strahlung abgeben. Nach mehrfachen Versuchen von Fredenhagen ist dies keineswegs der Fall[1]). Die Alkalimetalle senden z. B. in sauerstofffreien Flammen, also den Wasserstoffflammen der Halogene, ganz anderes Licht aus wie in der Bunsenflamme. Fredenhagen zieht daraus den Schluß, daß zur Aussendung der charakteristischen Spektrallinien eine Oxydation erforderlich ist, und daß die sich mit Sauerstoff verbindenden Atome die Ausgangspunkte dieser Spektrallinien sind. Die Linien der Nebenserien dagegen beruhen möglicherweise auf reiner Temperaturstrahlung.

Daß unsere Kenntnisse über die Linienspektren der Alkalien noch nicht abgeschlossen sind, zeigt eine Untersuchung von Goldstein[2]), dem es gelungen ist, in starken Kondensatorentladungen völlig neue Linienspektren von Kalium, Rubidium und Cäsium zu erhalten, die mit den bekannten Spektren dieser Metalle keine einzige Linie gemeinsam haben. Bei Natrium wird bei den stärksten Entladungen bisher nur eine Schwächung des gewönlichen Spektrums, bei Lithium noch keine Veränderung beobachtet. Die Spektren bei hohen Stromdichten nennt der Verfasser die Elementarspektren, während er die gewöhnlichen Spektren Aggregaten zuschreibt.

Auch bei den Halogenen gelingt eine teilweise Auslöschung der bekannten Spektrallinien. Vielleicht hängt das scheinbare Fehlen der schwereren Alkalimetalle im Sonnenspektrum damit zusammen, daß man bisher nur ihre in der Bunsenflamme beobachteten Linien gesucht und nicht gefunden hat.

I. Traube hat die bereits im Vorjahre von Barlow und Pope[3]) vertretene Anschauung, daß die Volumina der Atome in einer einfachen Beziehung zu ihrer Wertigkeit stehen, durch eine Reihe von Arbeiten gestützt[4]). Dividiert man die Molekularrefraktion irgend einer organischen Verbindung, enthaltend C, H, N, O, P, Si oder B, für die Wasserstofflinie (nach Brühl) durch die Anzahl der Bindungen in der Molekel, so erhält man mit wenigen Ausnahmen eine konstante Zahl, nämlich im Mittel 0,787, die als „Stere" bezeichnet wird. Daher stehen die Atomrefraktionen der einzelnen Elemente in dem gleichen ganzzahligen Verhältnis wie ihre Wertigkeiten. Die Beziehung zu dem Volumen der Atome ergibt sich mit Hilfe der Theorie von Clausius-Mossotti-Exner, nach der die Molekularrefraktion ein annäherndes Maß für die Innenräume der Atome ist. Allerdings muß diese Anschauung

---

[1]) Physikal. Zeitschr. 8, 404, 407, 679, 799. — [2]) Ber. d. deutsch. physikal. Ges. 5, 321. — [3]) Dieses Jahrbuch XVI, S. 11 (1906). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 130, 723, 734.



insofern umgeändert werden, als an die Stelle des im Innern der Molekel gebundenen Äthers wohl die Elektronen oder „Valonen“ zu setzen sind. Auf die Einzelheiten dieser Theorie und auf ihre Anwendung auf organische Konstitutionsfragen kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

Stöchiometrie.

Gase.

Über die Berechnung genauer Molekulargewichte aus der Gasdichte liegen Arbeiten von Guye[1]) und D. Berthelot[2]) vor. Wenn die Gasgesetze genau gelten würden, so würde das Volumgewicht eines Gases unmittelbar die Berechnung des Molekulargewichtes (bezogen auf $O = 32$) gestatten. Da aber bei gewöhnlichen Drucken Abweichungen auftreten, so muß man die Gasdichten bei unendlich kleinen Drucken zu berechnen versuchen. Diese Grenzdichte erhält man nach Berthelot durch eine lineare Extrapolation. Guye hält jedoch diesen Weg für unzuverlässig. Die scheinbare Gaskonstante R besitzt nämlich nicht für alle Gase denselben Wert, sondern wächst mit der kritischen Temperatur des betreffenden Gases. Für HCl, CO_2, NH_3 und N_2O gilt die Gleichung $R = 22{,}410 + 10^{-6}(T_c - 273)^2$. Für die leichter zu verflüssigenden Gase ist nach Berthelot das Produkt $P.V$ eine lineare Funktion der Dichte und eine parabolische Funktion des Druckes.

Einen auffallend hohen Wert scheint die spezifische Wärme von Gasen bei konstantem Volumen und hohem Druck anzunehmen. Wie Versuche von Douglas Rudge an Kohlendioxyd zeigen[3]), nimmt c_v bei Drucken zwischen 400 und 550 Atmosphären den Wert von 0,45 im Mittel an, während c_v bei gewöhnlichem Druck nur 0,172 beträgt.

H. v. Wartenberg hat eine Anzahl von Dampfdichtebestimmungen bei sehr hohen Temperaturen nach der Viktor Meyerschen Methode ausgeführt[4]). Die zu verdampfenden sehr geringen Substanzmengen wurden mit der Nernstschen Mikrowage abgewogen und in einer Argonatmosphäre in einem elektrisch geheizten Iridiumofen erhitzt. Die Volumänderung wurde am Ausschlag eines Quecksilbertropfens in einem Kapillarrohr beobachtet. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

---

[1]) Compt. rend. **144**, 976, 1360. — [2]) Ibid. **145**, 65, 180, 317. — [3]) Proc. Cambridge Phil. Soc. **14**, 85. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **56**, 320; vgl. Nernst, Göttinger Nachr. **1903**, S. 75.

Stoff	Temperatur °C	Molekular-gewicht
Bi	2070	212—244
Sb	2070	122—139
S	2070	42— 57
Se	2100	112—131
Te	2100	152—176
Pb	1870	210—239
Tl	1320	224—233
Zn	1730	69— 75

Al, Mg, Cu, Au ergaben bei 2130° noch keine Verschiebung des Hg-Tropfens. Auch Zinn besitzt trotz seines niedrigen Schmelzpunktes bei 2130° noch keinen hinreichend großen Dampfdruck. Die verwendeten Metalle sind also im Dampfzustande alle einatomig, und es ist wahrscheinlich, daß dies für alle Metalle gilt. Der Siedepunkt des Thalliums liegt bei 1280°, der des Bleies bei 1580°, der des Ag zwischen 2050 und 2100°. Die Darstellung einer Argonverbindung irgend eines der Metalle bei den höchsten erreichten Temperaturen ist nicht gelungen.

Cuthbertson und Metcalfe haben die Brechungsexponenten einer Reihe von Metalldämpfen für die Wellenlänge 546,0 $\mu\mu$ bestimmt und gefunden[1]), daß die Brechungsexponenten der gasförmigen Elemente periodische Funktionen ihrer Atomgewichte sind und in Beziehung zur Wertigkeit stehen. Die Zahlen für Zn, Cd und Te sind die höchsten bis jetzt bekannten Brechungsexponenten. Die Tatsache, daß die Gase sehr verschiedenes Brechungsvermögen besitzen, hat Haber zur Analyse technischer Gasgemische mit Hilfe des Gasrefraktometers benutzt[2]).

Feste Stoffe.

Th. W. Richards[3]) hat eine sehr sorgfältige und sinnreiche Bestimmung der Kompressibilität der festen Elemente ausgeführt. In ein geeignet geformtes starkwandiges Glasgefäß wird Quecksilber gefüllt und bei Anwendung verschiedener Mengen des Hg mittels des Cailletetschen Druckapparates der Druck bestimmt, bei welchem jedesmal zwischen dem Hg und einer Pt-Spitze ein Kontakt abriß. Hierdurch wird die Kompressibilität des Apparates geeicht und nunmehr in das Hg der zu untersuchende Körper gegeben und wiederum der zum Abreißen des Kontaktes erforderliche Druck bestimmt. Die Differenz entspricht dem Unterschiede

[1]) Proc. Roy. Soc. London 79, Serie A, 202. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 1918; dieses Jahrb. XVI, S. 317 (1906). — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 519; Zeitschr. f. physikal. Chem. 61, 77, 100, 171.

der Zusammendrückbarkeit des betreffenden Stoffes und des gleichen Volumens Hg. Wird der Stoff durch Hg angegriffen, so kann man an seiner Stelle Öl benutzen. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

Element	Mittlere Volumänderung durch 0,987 Atm. zwischen 98,7 u. 5 × 98,7 Atm.	Atomgewicht	Atomvolumen
Li	8,8	7,0	13,1
C	0,5	12,0	3,4
Na	15,4	23,0	23,7
Mg	2,7	24,4	13,8
Al	1,3	27,1	10,1
Si	0,16	28,4	11,4
P (rot)	9,0	31,0	14,4
S	12,5	32,1	15,5
Cl	9,5	35,5	25
K	31,5	39,1	45,5
Ca	5,5	40,1	25,3
Cr	0,7	52,1	7,7
Mn	0,7	55,0	7,7
Fe	0,40	55,9	7,1
Ni	0,27	58,7	6,7
Cu	0,54	63,6	7,1
Zn	1,5	65,4	9,5
As	4,3	75,0	13,3
Se	11,8	79	18,5
Br	51,8	79,9	25,1
Rb	40	85,5	56
Mo	0,26	96	11,1
Pd	0,38	107	9,3
As	0,84	107,9	10,3
Cd	1,9	112,5	13,0
Sn	1,6	119	16,2
Sb	2,2	220	17,8
J	13	127	25,7
Cs	61	132,9	71
Pt	0,21	195	9,1
Au	0,47	197	10,2
Hg	3,71	200	14,8
Tl	2,6	204	17,2
Pb	2,2	207	18,2
Bi	2,8	208	21,2

Die Zusammendrückbarkeit der Elemente ist also eine deutliche periodische Funktion ihres Atomgewichtes; die entsprechende Kurve gleicht der Kurve der Atomvolumina.

Eine größere Reihe von Arbeiten liegt über die spezifischen Wärmen der Elemente und ihre Abhängigkeit von der Temperatur vor. A. Wigand prüft einige Konsequenzen[1]), die Richarz aus der kinetischen Theorie fester Körper gezogen hat. Hiernach wird das Dulong-Petitsche Gesetz von der Konstanz der Atomwärme nur für solche Elemente zutreffen können, die ein nicht zu kleines Atomvolumen besitzen. Ferner folgt, daß bei allotropen Formen desselben Elementes die größere spezifische Wärme mit der kleineren Dichte verbunden ist. Diese Regel gilt auch für den flüssigen Zustand, der als eine allotrope Modifikation des festen aufgefaßt werden kann (mit Ausnahme von Wasser und Wismut). Zur Prüfung dieser Konsequenzen mußte eine größere Reihe von Neubestimmungen der spezifischen Wärmen fester Modifikationen mit dem Eiskalorimeter vorgenommen werden, die durchweg zu dem erwarteten Ergebnis führten. Die Abhängigkeit der spezischen Wärme von der Temperatur ist um so größer, je weniger das Dulong-Petitsche Gesetz erfüllt ist; wie eine ausführliche Zusammenstellung der Literatur ergibt, nähern sich die Atomwärmen bei hohen Temperaturen dem gleichen Grenzwert. Nach Laemmel gilt das Dulong-Petitsche Gesetz bei vergleichbaren Temperaturen[2]), und als solche sind die Schmelzpunkte, bzw. die Quotienten von Temperatur und Schmelzpunkt anzusehen. Dann folgt, daß für die vergleichbare Temperatur 1/2 die spez. Atomwärmen der festen Elemente gleich 6—7, beim Schmelzpunkte gleich 9—10 sind. Demnach ist die Wärmemenge, die zur Erwärmung eines Atoms vom absoluten Nullpunkt bis zum Schmelzpunkt erforderlich ist, für alle Elemente etwa die gleiche. Die Richarzschen Erklärungen für die Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetz sind nicht zutreffend.

Gilbert N. Lewis[3]) entwickelt thermodynamisch eine Formel, die die Berechnung der nicht direkt zu bestimmenden spezifischen Wärme fester Stoffe bei konstantem Volumen aus der spezifischen Wärme bei konstantem Druck, dem Ausdehnungs- und dem Kompressionskoeffizienten gestattet. Es ergibt sich, daß für alle Elemente, die ein höheres Atomgewicht als Kalium besitzen, c_v im Mittel bei $20^0 = 5{,}9$, also um 0,3 kleiner als der Mittelwert von c_p ist. Die mittlere Abweichung von diesem Mittelwert ist 0,15, während die mittlere Abweichung vom Mittelwert von $c_p = 0{,}25$

[1]) Phys. Zeitschr. 8, 344; Ann. d. Phys. [4] 22, 64, 99. — [2]) Ibid. 23, 61. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 55, 200; Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 1165.

beträgt. Das Dulong-Petitsche Gesetz gilt also für c_v besser als für c_p.

E. Lecher[1]) hat die spezifische Wärme des Eisens und Nickels bei hohen Temperaturen, A. Bernini[2]) die des Calciums und Lithiums bei tiefen und Nordmeyer und Bernouilli[3]) die einer Reihe von Metallen und Legierungen ebenfalls bei tiefen Temperaturen bestimmt. Eine analoge Untersuchung hat Battelli[4]) für Flüssigkeiten bei sehr tiefen Temperaturen ausgeführt.

In einer Abhandlung über den Isomorphismus der Elemente faßt G. Tammann die Ergebnisse zusammen[5]), die die Konstitutionsbestimmungen von Metallegierungen in den letzten Jahren gezeitigt haben. Das Mitscherlichsche Postulat, nach dem chemisch analog zusammengesetzte Körper Mischkristalle bilden können, wird dahin erweitert, daß an Stelle der analogen Zusammensetzung die chemische Analogie der Elemente zu setzen ist, wie sie z. B. in der Staigmüllerschen Umformung des periodischen Systems zum Ausdruck kommt. Elemente einer Gruppe können im allgemeinen keine Verbindungen, wohl aber Mischkristalle miteinander bilden, doch tritt auch Isomorphie zwischen Metallen verschiedener Gruppen auf, wenn dieselben chemisch analog sind und etwa gleiche und hoch liegende Schmelzpunkte besitzen. Sind die Metalle in festem Zustande nicht in allen Verhältnissen miteinander mischbar, sondern besitzt die Reihe ihrer Mischkristalle eine Lücke, so löst sich im allgemeinen in den Kristallen des Elementes mit dem höheren Schmelzpunkt mehr von dem Element mit dem tieferen Schmelzpunkt auf als umgekehrt. Metalle mit hohem Schmelzpunkt scheiden sich in der Regel als Mischkristalle, Metalle mit niedrigem Schmelzpunkt meist in reinem Zustande aus. Stets ist die Temperatur der Kristallisation für die Fähigkeit der Elemente, Mischkristalle zu bilden, von großem Einfluß. Auf die zahlreichen Einzelergebnisse der besonders im Tammannschen Institute ausgeführten Legierungsuntersuchungen kann an dieser Stelle nur hingewiesen werden[6]).

Theorie der Lösungen.

T. M. Lowry macht den Versuch, eine Theorie des osmotischen Druckes und seiner Gesetze auf kinetischer Grundlage zu geben[7]). Er stellt sich das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit wie üblich dynamisch vor, derart, daß sich im

[1]) Ber. d. deutsch. physikal. Ges. 5, 647. — [2]) Physikal. Zeitschr. 8, 150. — [3]) Ber. d. deutsch. physikal. Ges. 5, 175. — [4]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 16, I, 243. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 53, 446. — [6]) Ibid. 52—55. — [7]) Phil. Mag. [6] 13, 552.

Zeitmoment gleich viel Dampfmolekeln kondensieren, wie sich Flüssigkeitsmolekeln verflüchtigen. Die Gegenwart von nichtflüchtigen gelösten Molekeln in der Flüssigkeitsoberfläche verhindert, daß in der Lösung gleich viel Molekeln verdampfen wie im reinen Lösungsmittel, da die Lösungsmittelmolekeln beim Anprall an die gelösten Molekeln am Verdampfen gehindert werden, während die Kondensation der Dampfmolekeln nicht beeinträchtigt wird. Daher ist der Dampfdruck p' der Lösung kleiner als der des Lösungsmittels p, und zwar muß $\frac{p'}{p} = \frac{N}{N+n}$ sein. Ganz dasselbe wie für die Grenze zwischen Flüssigkeit und Dampf gilt für die Grenze zwischen Lösungsmittel und Lösung, die durch eine halbdurchlässige Membran getrennt sind. Da die gelösten Molekeln sich an dem Durchgang durch die Membran nicht beteiligen, so werden mehr Lösungsmolekeln in die Lösung hineintreten als umgekehrt. Die Ursache des osmotischen Druckes ist also die kinetische Bewegung des Lösungsmittels und nicht des gelösten Stoffes.

Es muß zugegeben werden, daß diese Anschauung den osmotischen Erscheinungen qualitativ gerecht wird, aber nicht ihren quantitativen Gesetzen. Denn die Konzentration in der Oberfläche ist nicht der Konzentration in der Lösung, sondern nur ihrer $^2/_3$ Potenz proportional.

H. N. Morse und J. C. W. Frazer haben gemeinsam mit einer Reihe von Mitarbeitern sehr sorgfältige direkte Bestimmungen des osmotischen Druckes von Rohrzucker- und Glukoselösungen ausgeführt[1]). Bei 20° ist in diesen Lösungen in Konzentrationen bis 1 n der osmotische Druck genau gleich dem Gasdruck, den die gelösten Stoffe im Gaszustande ausüben würden. Bei 0° ist jedoch der osmotische Druck größer als der Gasdruck, so daß der Temperaturkoeffizient des osmotischen Druckes kleiner zu sein scheint als der des Gasdruckes. Die Gefrierpunktserniedrigung ist genau der Konzentration (berechnet auf die gleiche Gewichtsmenge Wasser) proportional, die molekulare Erniedrigung ist 1,92, also ebenfalls größer als sich aus dem Gasdruck (1,85) berechnen läßt. Die Ursachen dieser Abweichungen sind noch nicht klargestellt. Auch bei 5, 10 und 15° weichen die direkt bestimmten osmotischen Drucke nur wenig von den bei 20° bestehenden Werten ab.

H. E. Armstrong veröffentlicht gemeinsam mit einer Reihe von Mitarbeitern eine Anzahl von Abhandlungen[2]), die die Hydrattheorie der Lösungen beweisen und die Anzahl der Hydratmolekeln zu berechnen gestatten sollen. Es ist bekannt, daß die Gegenwart

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 36, 1; 37, 324, 425, 558; 38, 175. — [2]) Mit Eyre, Hussey, Paddison, Wlymper, Watson und Caldwell, Proc. Roy. Soc. London 79, A, 564.

gelöster Stoffe die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Lösungen derart beeinflußt, daß eine Lösung durch Auflösung eines indifferenten Stoffes scheinbar konzentrierter wird. So wird z. B. die invertierende Wirkung von Säuren durch den Zusatz von Salzen vermehrt, die Löslichkeit von Salzen durch Elektrolyte und Nichtelektrolyte vermindert und die Hydrolyse von Methylacetat durch Salze beschleunigt. Diese Erscheinungen werden quantitativ studiert und der Hydratationsgrad des zugesetzten Salzes aus dieser scheinbaren Konzentrationserhöhung der Lösung berechnet. Die verschiedenen Methoden führen auch tatsächlich zu annähernd übereinstimmenden Werten für die Anzahl der an das Salz gebundenen Wassermolekeln. Der Einfluß des gelösten Stoffes auf das Lösungsmittel ist ein doppelter: Erstens hydratisiert er sich und vermindert dadurch die Menge des freien Lösungsmittels, und zweitens verschiebt er das Gleichgewicht zwischen den einfachen und polymerisierten Wassermolekeln. Um unter diesen Umständen die Verhältnisse der Elektrolyse zu erklären, muß Verfasser zu einer etwas modifizierten Grotthusschen Anschauung zurückgreifen.

Ähnlich wie Armstrong sucht J. Ch. Philip die Formel der Hydrate zu bestimmen[1]), nämlich durch die Löslichkeitserniedrigung, die Gase und Rohrzucker in Elektrolytlösungen erfahren. So berechnet sich aus älteren Versuchen, daß ein Mol KCl in normaler Lösung mit 11,9 Molekeln Wasser, NaCl mit 14,5, $BaCl_2$ mit 26,2 Molekeln verbunden sein soll. In konzentrierten Lösungen ist die Hydratation nach dieser Berechnungsweise größer. Der Verfasser erwähnt jedoch nicht, daß dieses Resultat in Widerspruch mit dem Massenwirkungsgesetz steht, das eine weitgehendere Hydratation in verdünnten Lösungen verlangt.

Während Armstrong die Ionentheorie durch die Hydrattheorie ersetzen will, versucht H. C. Jones sie durch eine Reihe sehr ausführlicher und gründlicher Experimentaluntersuchungen zu ergänzen. Mit einer Reihe von Mitarbeitern untersucht er die Leitfähigkeit, Viskosität, Wanderungsgeschwindigkeit und die Absorption von Salzlösungen in Wasser, Alkoholen und Gemischen dieser Lösungsmittel[2]). Die Lichtabsorption in gefärbten Lösungen (z. B. von Kupfer- und Kobaltsalzen) ist eine Resonanzerscheinung; durch Hydratation der gelösten Molekeln oder Ionen wird deren Eigenschwingung gedämpft und dadurch das Absorptionsband verengert. Andererseits muß der Zusatz eines stark hydratisierten nicht absorbierenden Salzes, z. B. von $CaCl_2$, die Hydratation des gefärbten Salzes verringern und das Absorptionsband verbreitern.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. London 91, 711. — [2]) Jones und Uhler, Amer. Chem. Journ. 37, 126, 207, 244. Jones und Vrazey, ibid. 37, 405; Zeitschr. f. physik. Chem. 61, 641.



Beide Folgerungen werden durch die Erfahrung bestätigt, die Wirkung des dehydratisierenden Zusatzes ist um so größer, je größer sein eigenes Hydratationsvermögen ist ($AlCl_3 > CaCl_2$). Auf die große Anzahl der quantitativen Ergebnisse kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Von besonderem Interesse ist jedoch eine Erklärung der Viskositätsänderung. Beim Vermischen zweier assoziierter Flüssigkeiten, wie Wasser und Alkohol, tritt eine Verminderung der beiderseitigen Assoziation ein und die Anzahl der kleineren Molekeln nimmt zu. Dadurch werden die insgesamt vorhandenen Oberflächen vermehrt und die innere Reibung eines solches Gemisches ist größer als sich nach der Mischungsregel erwarten läßt. Mit abnehmender Assoziation sinkt auch das Dissoziationsvermögen des Lösungsmittels und die Leitfähigkeit besitzt an der gleichen Stelle des Mischungsverhältnisses ein Minimum, an dem die Viskosität das Maximum durchläuft. Die quantitative Berechung des Hydratationsgrades aus den abnormen beobachteten Molekulargewichten erscheint dem Berichterstatter jedoch nicht einwandfrei, da sie die Gültigkeit der einfachen van't Hoffschen Gesetze in den konzentrierten Lösungen voraussetzt.

H. Jahn hat sehr genaue Messungen der Gefrierpunktserniedrigungen verdünnter Salzlösungen ausgeführt[1]) und ist zu dem bemerkenswerten Ergebnis gekommen, daß in den verdünntesten Lösungen (verdünnter als $^1/_{100}$ n) das Massenwirkungsgesetz für das Gleichgewicht zwischen Ionen und ungespaltenen Molekeln gültig ist. In den konzentrierteren Lösungen muß das einfache Massenwirkungsgesetz durch die früher vom Verfasser entwickelten Formeln ersetzt werden.

Zu einem wohl allgemein befremdenden Resultat gelangt William Sutherland durch theoretische Betrachtungen[2]). Alle gewöhnlichen Lösungen von Elektrolyten sind bei allen Konzentrationen vollständig dissoziiert. Die elektrische Wirkung eines Ions bringt das Lösungsmittel in einen Zustand, in welchem es der Bewegung der Ionen einen Widerstand entgegensetzt. Außerdem ruft die Ladung eines Ions in der Lösung eine elektrische Induktion hervor, die mit einer zweiten Art von Viskosität verknüpft ist. Diese beiden bisher unbeachtet gebliebenen Arten von Viskosität verringern das Leitvermögen konzentrierter Lösungen, so daß eine unvollständige Dissoziation vorgetäuscht wird. Die sehr komplizierten Formeln des Verfassers, nach denen alle bisherigen Erfahrungen über die elektrischen und osmotischen Vorgänge in Lösungen umgerechnet werden müssen, stehen mit Beobachtungen in nicht wässerigen Lösungen im Einklang. Ein Urteil über diese durchaus neue Theorie der Lösungen scheint dem

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 59, 31. — [2]) Phil. Mag. [6] 14, 1.

Berichterstatter verfrüht, doch dürfte die neue Theorie jedenfalls nicht einfacher sein als die alte.

A. Battelli und A. Stefanini kommen zu dem Resultat[1]), daß verdünnte Lösungen, die gleiche Dichte und gleichen osmotischen Druck besitzen, auch gleiche Oberflächenspannung haben müssen, und finden dieses Gesetz für Lösungen von Kaliumnitrat, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Rohrzucker und Mannit auch bestätigt. Haben zwei Lösungen erheblich verschiedene Dichte bei gleicher Oberflächenspannung, so ist der osmotische Druck um so höher, je kleiner die Dichte ist. Die halbdurchlässigen Membranen werden als Systeme von Kapillarräumen aufgefaßt, durch die die Wanderung des Lösungsmittels auf dem Wege wiederholter Verdampfung und Kondensation stattfindet.

Diesen Beziehungen kommt zweifellos keine allgemeine Bedeutung zu, da es Stoffe gibt, die die Oberflächenspannung des Lösungsmittels erhöhen und solche, die sie erniedrigen; daß die Ausführungen der Verfasser inkorrekt sind, ist auch von A. Sella gezeigt worden[2]).

G. Antonow hat die Oberflächenspannung von Gemischen nicht völlig mischbarer Flüssigkeiten bis zu ihrer kritischen Lösungstemperatur untersucht[3]) und findet einen durchgehenden Parallelismus der Dampfdruck- und Oberflächenspannungskurven solcher Flüssigkeitspaare. Beide Kurven verlaufen in der kritischen Gegend parallel der Konzentrationsachse; koexistente Phasen haben in der Nähe des kritischen Punktes gleiche Oberflächenspannung, ebenso wie sie gleichen Dampfdruck besitzen. Die Versuche wurden mit Anilin und Amylen und Isobuttersäure und Wasser ausgeführt. Th. Renard und Ph. A. Guye arbeiten eine einfache Methode zur Bestimmung von Oberflächenspannungen aus[4]), die sich von den älteren vornehmlich durch den Nachweis auszeichnet, daß der Zutritt von Luft die Werte der Oberflächenspannung nicht beeinflußt.

Über den Zusammenhang zwischen Kompressibilität, Oberflächenspannung und Gaslöslichkeit hat A. Ritzel[5]) eine ausführliche Studie angestellt. Zwischen diesen Größen herrschen nahe Beziehungen, da bei der Auflöung eines Gases in einer Flüssigkeit stets eine Volumänderung eintritt; doch ist dem Verfasser die Aufstellung einer allgemein gültigen quantitativen Formulierung nicht gelungen. In Flüssigkeitsgemischen ändert sich die Kompressibilität stets in gleicher Weise wie das Lösungsvermögen für Gase.

---

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 16, I, 11. — [2]) Ibid. [5] 16, II, 384. — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38, 1256; Chem. Centralb. 1907, I, S. 1234. — [4]) Journ. de Chim. Phys. 5, 81. — [5]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 60, 319.

Die innere Reibung wässeriger Salzlösungen ist von F. H. Getman studiert worden[1]). Die Viskosität von Natriumsalzlösungen ist immer größer als die von Wasser, während die gewisser Kaliumlösungen kleiner ist. Mit steigender Konzentration durchläuft sie dann stets ein Minimum; das Kaliumion scheint die Viskosität des Wassers zu erniedrigen, während die Anionen und die ungespaltenen Molekeln sie erhöhen. Für Natriumsalze und Rohrzucker gilt die Arrheniussche Exponentialformel. Nicht zu konzentrierte Suspensionen beeinflussen die innere Reibung des Wassers nach E. Beck und K. Ebbinghaus nicht[2]); ferner ergibt sich, daß die innere Reibung isomorpher Mischungen oberhalb ihres Schmelzpunktes eine lineare Funktion ihrer Zusammensetzung ist.

E. Bose behandelt die innere Reibung von Emulsionen und Flüssigkeitsgemischen in der Nähe ihres kritisches Lösungspunktes[3]). In seiner Nähe muß die Viskosität sich stark mit der Temperatur ändern, und zwar etwa in gleicher Weise, wie dieses Schenck und seine Mitarbeiter am Umwandlungspunkte kristallinischer Flüssigkeiten beobachtet haben. Den Versuchen dieser Forscher kommt daher keine Beweiskraft für die Einheitlichkeit der fraglichen Stoffe zu.

Die chemische Natur des Lösungsvorganges wird von D. Konowalow in einer Reihe von Abhandlungen erörtert[4]). Wenn zwei mischbare Flüssigkeiten sich chemisch nicht beeinflussen, so müssen ihre Partialdrucke den Konzentrationen proportional und die Gesamtdampfdruckkurve linear sein, was nur in den allerseltensten Fällen zutrifft. Aus der Form der Dampfdruckkurve lassen sich Schlüsse auf die mehr oder weniger weitgehende Verbindung innerhalb der Lösung ziehen.

R. Kremann und R. Ehrlich suchen die Frage, ob in Lösungen Verbindungen vorliegen oder nicht, durch das Studium physikalischer Eigenschaften zu lösen[5]). (Oberflächenspannung, Innere Reibung, Dichte.) Da aber die Verbindungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel sich in einem mit der Temperatur veränderlichen Gleichgewicht mit ihren freien Bestandteilen befinden, und die Temperaturkurven dieser physikalischen Eigenschaften unter Umständen auch Maxima, Minima oder Knickpunkte an Temperaturen besitzen, bei denen die Verbindungen größtenteils zerfallen sind, so ist eine einwandsfreie Entscheidung nicht möglich. Offenbar ist auch der Lösungsvorgang als solcher, der allerdings auch als ein chemischer aufzufassen ist, stets mit starken Änderungen physikalischer Eigenschaften verbunden. Schmelzpunktkurven von Essigsäure und Ameisensäure mit Wasser zeigen[6]),

[1]) Journ. de Chim. Phys. 5, 344. — [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 58, 409. — [3]) Bose und Conrat, Physikal. Zeitschr. 8, 347, 513. — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 39, 54, 315; Chem. Centralbl. 1907, I, S. 1521; II, S. 1372. — [5]) Monatshefte f. Chem. 28, 831. — [6]) Ibid., S. 893.

daß diese beiden Stoffe keine als selbständige Phasen auftretenden Verbindungen mit dem Wasser bilden. Allerdings folgt die Schmelzpunkterniedrigung nur dann dem van 't Hoffschen Gesetz, wenn man das Wasser als bi- bzw. trimolekular auffaßt.

Sorgfältige Dampfdruckmessungen verdünnter wässeriger Nitratlösungen werden von A. T. Lincoln und D. Klein bei 25° ausgeführt[1]), und zwar nach der dynamischen Methode, die durch Schütteln des Versuchsgefäßes während des Durchleitens des Luftstromes verbessert wird. Während für Kaliumnitrat und Natriumnitrat die berechneten scheinbaren Molekulargewichte, wie es die Dissoziationstheorie verlangt, mit steigender Konzentration abnehmen, gilt für Lithiumnitrat das Umgekehrte. Ähnliches gilt für die Gefrierpunktserniedrigung, für die also in diesem Falle das Raoultsche Gesetz nicht zutrifft. Dieses Versagen beruht auf der Vernachlässigung der chemischen Natur des Lösungsvorganges.

Eine Reihe von Arbeiten liegen auch über die optischen Eigenschaften von Lösungen vor. C. Chéneveau hat das Brechungs- und Dispersionsvermögen wässeriger und nicht rein wässeriger Lösungen systematisch untersucht und eine Reihe bemerkenswerter Resultate erhalten[2]). Die Lorentzsche Formel, die aus der Elektronentheorie abgeleitet werden kann, bewährt sich gut bei solchen Lösungen, die sich ohne starke Volumänderung bilden. Die Differenz zwischen dem Brechungsexponenten der Lösung und des reinen Lösungsmittels wird als optischer Einfluß bezeichnet. Dieser ist direkt proportional der Konzentration des gelösten Stoffes und unabhängig von dessen Dissoziation oder Hydratation. Der Zahlenwert der Proportionalitätskonstante ändert sich nur wenig mit der Variation des Lösungsmittels. Er ist eine additive Eigenschaft der gelösten Atome. Das Brechungsvermögen eines gelösten Stoffes wächst ungefähr proportional mit der Quadratwurzel seines Molekulargewichtes.

Ferner wird abgeleitet, daß die Eigenschwingungen der gelösten Molekeln im Ultrarot durch ponderable positive Teilchen, im Ultraviolett dagegen durch freie negative Elektronen ausgeübt werden.

Chr. Winter hat seine Arbeiten[3]) über die optische Drehung durch eine Reihe von Abhandlungen vervollständigt[4]), und auf der Grundlage der Theorie vom Binnendruck in Lösungen eine vollständige Theorie der Änderung der Drehung mit Konzentration und Temperatur gegeben. Die Drehungsänderung ist proportional

[1]) Journ. Phys. Chemistry 11, 318. — [2]) Ann. Chim. Phys. [8] 12, 145, 289. — [3]) Dieses Jahrb. XVI, S. 134 (1906). — [4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 60, 363, 590, 641, 685, 756.

der Änderung des Binnendruckes, und diese wieder kann aus den bei der Auflösung eintretenden Volumänderungen nach Tammann berechnet werden. Auf die zahlreichen Einzelheiten des theoretischen und experimentellen Teiles kann an dieser Stelle nur hingewiesen werden.

Endre v. Kazay stellt eine Beziehung zwischen dem Absorptionsvermögen einer Lösung und dem Brechungsexponenten des Lösungsmittels auf[1]), daß sich nämlich der Absorptionsstreifen der Lösung mit wachsendem Brechungsindex nach dem roten Ende des Spektrums hin verschiebt. Die Größe dieser Verschiebung läßt sich mit Hilfe des Dopplerschen Prinzips aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in den verschiedenen Medien in Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen.

Ein enger Parallelismus zwischen Absorption und Fluorescenz wird von Joh. Stark und R. Meyer[2]) nachgewiesen. Alle Benzolderivate besitzen Absorptionsstreifen im Ultraviolett; demzufolge wurde auch bei einer großen Zahl von aromatischen Verbindungen in alkoholischer Lösung eine Bandenfluorescenz im Ultraviolett nachgewiesen. Kondensation von Benzolkernen, sowie die Einführung gewisser Atomgruppen, insbesondere solcher, die von R. Meyer früher als „Fluorophore" bezeichnet worden sind[3]), verschieben die Fluorescenz in das sichtbare Gebiet längerer Wellen.

Nach A. W. Stewart besteht auch ein bemerkenswerter Zusammenhang zwischen dem Absorptions- und Drehungsvermögen organischer Verbindungen[4]).

Nicht wässerige Lösungen.

I. Ostromysslensky stellt einige Sätze über die Löslichkeit von Stoffen in verschiedenen Lösungsmitteln auf[5]). 1. Jede organische Verbindung löst sich in ihren Homologen auf. 2. Alle polysubstituierten Verbindungen eines beliebigen Stoffes lösen sich ineinander auf, falls die wasserstoffsubstituierende Gruppe eine und dieselbe ist. Zur Auflösung ist eine konstitutive Verwandtschaft notwendig, dementsprechend findet der Verfasser, daß Albumosen und Peptone in Säureamiden löslich sind.

W. Herz und G. Anders haben die Löslichkeit einer Reihe von Salzen in Gemischen von Wasser mit Alkoholen und Glycerin untersucht[6]) und finden für die in Wasser löslichen Alkalihalogenide stets eine relative Löslichkeitserniedrigung durch den Zusatz des zweiten Lösungsmittels, die für alle Salze ihren Höchstbetrag in dem gleichen Gemisch erreicht.

---

[1]) Pharm. Post 40, 531; Chem. Centralbl. 1907, II, S. 773. — [2]) Physikal. Zeitschr. 8, 250; vgl. auch J. Stark, ibid., S. 81 u. 248. — [3]) Dieses Jahrb. VII, S. 14 (1897). — [4]) Journ. Chem. Soc. London 91, 199, 1537. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 76, 264. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 52, 166; 55, 271.

P. Walden setzt seine schönen und systematischen Untersuchungen über nicht wässerige Lösungen [1]) fort [2]). Eine erste Abhandlung ist der Frage gewidmet, ob die van 't Hoffsche thermodynamische Beziehung zwischen dem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit und der Lösungswärme auch für nichtwässerige Lösungen erfüllt ist. Daher wurden die Löslichkeiten einiger organischer Ammoniumsalze in verschiedenen Lösungsmitteln, deren spezifischen Wärmen und die Lösungswärmen kalorimetrisch bestimmt. Die Resultate bestätigen die Formel und damit auch die Gültigkeit der Gasgesetze für diese Lösungen. Das gleiche gilt auch für Jodkalium; stets zeigt sich, daß man aus den Leitfähigkeiten den richtigen Dissoziationsgrad berechnen kann, und aus dessen Veränderung mit der Temperatur die Dissoziationswärme. Bemerkenswert ist, daß die Dissoziationswärme in allen benutzten Lösungsmitteln die gleiche ist.

Eine Untersuchung über das Refraktionsvermögen von Lösungen des „Normalelektrolyten“ Tetramethylammoniumjodid zeigt, daß das molekulare Brechungsvermögen dieses Salzes vom Lösungsmittel abhängig ist, aber in ein und demselben Lösungsmittel bei wechselnder Konzentration konstant ist. Der Zuwachs des Brechungsexponenten mit wachsender Konzentration ist um so kleiner, je größer das Eigenbrechungsvermögen des Lösungsmittels ist. Je größer die Molekularrefraktion ist, um so kleiner ist das Molekularvolumen des gelösten Stoffes, das aus der Dichteänderung beim Lösen nach bekannten Prinzipien berechnet werden kann. Ein ähnlicher Antagonismus besteht zwischen dem Molekularvolumen des gelösten Stoffes und dem Kovolumen des Lösungsmittels. Mit fortschreitender Dissoziation verringert sich das Molekularvolumen; diese Erscheinung kann ebenso wie in wässerigen Lösungen durch Elektrostriktion erklärt werden.

Walden hatte gefunden, daß gesättigte Lösungen eines und desselben Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln etwa den gleichen Dissoziationsgrad besitzen. Dieses Resultat läßt sich nach van Laar aus dem Verteilungssatz ableiten [3]), da gesättigte Lösungen miteinander im Verteilungsgleichgewicht stehen; auch nichtgesättigte miteinander im Teilungsgleichgewicht stehende Lösungen müssen dann denselben Dissoziationsgrad haben. van Laar macht jedoch die stillschweigende und keineswegs selbstverständliche Voraussetzung, daß der Teilungskoeffizient für die Ionen und die ungespaltenen Molekeln der gleiche ist.

Molekulargewichtsbestimmungen in nicht wässerigen Lösungen sind von Beckmann und seinen Schülern in größerer Zahl aus-

---

[1]) Dieses Jahrb. XVI, S. 48 (1906). — [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 58, 479; 59, 192, 385; 60, 87, 631. — [3]) Ibid. 58, 567.

geführt worden. Die Chloride des Thalliums und der Alkalien besitzen in Mercurichlorid als Lösungsmittel nach der kryoskopischen Methode[1]) das normale Molekulargewicht; Calomel besitzt die Formel Hg_2Cl_2. Kupferchlorid ist dagegen zum Teil als Cu_2Cl_2, zum Teil als CuCl gelöst. Ähnliches gilt in den geschmolzenen Brom- und Jodmercuriverbindungen. Antimontrijodid und Zinntetrajodid zeigen in Antimonpentachlorid nur das halbe Molekulargewicht. Eine zweite Abhandlung[2]) bringt ebullioskopische Untersuchungen in Phosgen, Äthylchlorid und Schwefeldioxyd. In den ersten beiden Lösungsmitteln zeigen sich durchweg normale Molekulargewichte, in SO_2 dagegen bei Säuren (Essigsäure, Benzoesäure) und Schwefeldichlorid Assoziation.

Beckmann und G. Lockemann[3]) benutzen Nitrobenzol als Lösungsmittel. Trotz seiner hohen Dielektrizitätskonstante wirkt es mit HCl nicht dissoziierend, da die Lösungen schlecht leiten. Es sind offenbar stark assoziierte Molekeln vorhanden, ebenso auch in Benzol.

Beckmann und Kirchhoff, Lockemann und Popa[4]) finden, daß Jod in den verschiedensten organischen Lösungsmitteln trotz der abweichenden Färbung das gleiche Molekulargewicht J_2 besitzt. Um diese Molekulargröße aus Siedepunktserhöhungen berechnen zu können, mußten die Verfasser den Partialdruck des Jods beim Siedepunkt der Lösungsmittel bestimmen, und konstruierten zu diesem Zweck einen geeigneten Apparat. Guinchant[5]) fand für die Jodide des Bleies, Silbers, Kaliums und Quecksilbers (einwertig) normales Molekulargewicht in Mercurijodid, während Quecksilberoxyd, -chlorid und -chlorür eine zu große Depression des Schmelzpunktes hervorrufen.

Flüssiger Schwefelwasserstoff besitzt nach G. Magri eine deutliche dissoziierende Kraft[6]), es lösen sich in ihm Jod und die Haloide von Nichtmetallen. Die Abhandlung enthält sorgfältige Messungen über die physikalischen Eigenschaften des reinen Lösungsmittels.

Wie Steele, McIntosh und Archibald[7]) aus Leitfähigkeitsmessungen gezeigt haben, bilden die in den flüssigen Halogenwasserstoffen löslichen Stoffe mit den Lösungsmitteln Verbindungen, die mehr als 1 Mol. des Lösungsmittels enthalten. In Fortsetzung dieser Versuche zeigt E. H. Archibald[8]), daß die aromatischen Alkohole in flüssigem Bromwasserstoff Verbindungen vom Typus A.2HBr, die aliphatischen dagegen vom Typus A.2HBr bis A.6HBr bilden.

---

[1]) Beckmann und Junker, Zeitschr. f. anorg. Chem. **55**, 175. — [2]) Ibid., S. 371. — [3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **60**, 385. — [4]) Ibid. **58**, 543. — [5]) Compt. rend. **145**, 68. — [6]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **16**, I, 518. — [7]) Dieses Jahrb. XVI, S. 23 (1906). — [8]) Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 665.

A. Hantzsch[1]) hat das Verhalten einer größeren Anzahl von Stoffen in konzentrierter reiner Schwefelsäure untersucht. Gefrierpunktsmessungen zeigten, daß Tellur, Schwefeltrioxyd, Selendioxyd und einige organische Stoffe, wie Nitroverbindungen, normales Molekulargewicht besitzen. Wasser dagegen, Sulfate von Alkalien und organische Basen, Sauerstoffverbindungen (Alkohole, Ester, Äther) ergaben zu große Depressionen, die auf eine Dissoziation schließen lassen. Diese ist eine elektrolytische, denn die betreffenden Lösungen leiten den Strom. Das Molekulargewicht ist fast stets in allen Verdünnungen etwa $^2/_3$ des berechneten, so daß man eine vollständige Spaltung von zwei gelösten Molekeln in drei Ionen annehmen kann. Der Spaltung geht offenbar eine Verbindung mit dem Lösungsmittel, z. B. die Bildung saurer Sulfate voraus. Auch die Molekularleitfähigkeiten sind entsprechend den konstanten Molekulargewichten von der Verdünnung nahezu unabhängig[2]).

Geschmolzene Salze als Lösungsmittel für kryoskopische Zwecke sind von Morgan und Mitarbeitern[3]), ferner von Foote und Levy[4]) gebraucht worden. Stets ergab sich die Anwendbarkeit der Lösungsgesetze; die qualitative Gleichartigkeit von Wasser und nicht wässerigen Lösungsmitteln ist also im Berichtsjahr durch vielfältige Untersuchungen sichergestellt worden.

M. Centnerszwer setzt seine Untersuchungen über die kritische Temperatur von Lösungen fort[5]) und bestimmt die molekulare Erhöhung K, die eine Reihe von Stoffen in Methylchlorid, Äthyläther und Methylalkohol hervorrufen. Die van 't Hoffsche Gleichung $\frac{K}{MT} = \text{Const}$ (M = Molekulargew. des Lösungsmittel) gilt nur für die leichtesten Lösungsmittel (CO_2, NH_3, CH_3Cl, SO_2), bei den übrigen fallen die Werte $\frac{K}{MT}$ mit steigender Flüchtigkeit des gelösten Stoffes und mit steigendem T. Eine von van Laar abgeleitete Formel stimmt mit der Erfahrung gar nicht überein.

Über die kritische Lösungstemperatur von nicht vollständig mischbaren Flüssigkeiten liegen eine Reihe von Arbeiten vor, die die Analogie zwischen dem kritischen Lösungspunkt und dem kritischen Punkt flüssig-gasförmig beweisen[6]).

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 60, 257. — [2]) Vgl. die Dissertation von F. Bergius, Leipzig. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 55, 261, 356. — [4]) Amer. Chem. Journ. 37, 494. — [5]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 61, 356. — [6]) Dolgolenko, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 39, 841; Chem. Centralbl. 1908, I, S. 322. Smirnow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 39, 78; Zeitschr. f. physikal. Chem. 58, 667. Bingham, Amer. Chem. Journ. 37, 549; 38, 91.

Kolloidale Lösungen.

The Svedberg setzt seine Untersuchungen über die Brownsche Bewegung[1]) fort[2]) und gibt eine Reihe von Modellen an, mit deren Hilfe es theoretisch gelingen würde, die kinetische Molekularenergie der Kolloidteilchen in Arbeit zu verwandeln und gleichzeitig die kolloidale Lösung abzukühlen. Ein derartiger Effekt würde im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz stehen und dieser daher keine Gültigkeit für ultramikroskopisch sichtbare Teilchen besitzen. Zum gleichen Resultat gelangen auch M. v. Smoluchowski[3]) und A. Einstein[4]), die übereinstimmend ausführen, daß in diesem Falle die Thermodynamik der Ergänzung durch kinetische Betrachtungen bedarf.

Svedberg stellt eine Reihe von Untersuchungen über die Bildung und Stabilität elektrisch zerstäubter Metallkolloidlösungen in verschiedenen Lösungsmitteln an[5]). Am vorteilhaftesten gelingt die Zerstäubung durch oszillatorische Entladungen; das Zerstäubungsvermögen der Metalle steigt innerhalb der Vertikalreihen des periodischen Systems; in Flüssigkeiten ist es viel größer als in Gasen.

Wolfgang Ostwald behandelt in einer ausführlichen Abhandlung die Systematik kolloidaler Lösungen und geht von dem Gesichtspunkt aus, daß alle kolloidalen Lösungen mehrphasige Gebilde sind, und daß daher die Phasenregel die beste Grundlage einer Klassifikation sei. Mit Recht hebt er am Schluß hervor, daß es wohl nicht möglich sei alle Ausflockungserscheinungen mit einem einzigen Prinzip, z. B. dem elektrischen zu erklären. Das Lösungsmittel wird als „Dispersionsmittel", der kolloidal gelöste Stoff als „dispers" bezeichnet. Dieser kann fest, flüssig oder gasförmig sein. P. P. v. Weimarn glaubt[6]), daß der kolloidale und amorphe Zustand nur Variationen des kristalloiden sind, zwischen denen stetige Übergänge auftreten müssen.

Daß auch den Kolloiden ein Diffusionsvermögen zukommt, wird von R. O. Herzog nachgewiesen[7]). Der Diffusionskoeffizient aller benutzten Kolloide ist von der gleichen Größenordnung; als treibende Kraft ist der osmotische Druck der Kolloide anzusehen.

H. Bechhold hat eine elegante Filtrationsmethode für kolloidale Lösungen ausgearbeitet[8]), die es erlaubt, das Kolloid vom Lösungsmittel und auch verschiedene Kolloide ungleicher Teilchengröße voneinander quantitativ zu trennen. Die Filtration erfolgt durch Gallertfilter bei mäßigem Überdruck. Gleichzeitig gelingt

---

[1]) Dieses Jahrb. XVI, S. 27 (1906). — [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 59, 451. — [3]) Dieses Jahrb. XVI, S. 27 (1906). — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 41. — [5]) Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 1, 251. — [6]) Ibid. 2, 76. — [7]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 540. — [8]) Ibid., S. 527; Zeitschr. f. physikal. Chem. 60, 257.

eine angenäherte Bestimmung der Teilchengröße, indem man die zu untersuchende Lösung durch Filter von bekanntem Filtrationsvermögen filtriert. Sehr auffällig ist, daß die Filtrierbarkeit einer gemischten kolloidalen Lösung von der Reihenfolge abhängt, in der man die einzelnen Bestandteile zusammengießt. Offenbar wird hierdurch die Teilchengröße beeinflußt. Die Filtration besitzt vor der Dialyse den Vorteil, daß die das Filter passierenden Stoffe bei der Trennung vom Kolloid nicht verdünnt werden.

Nach L. Zlobicki besitzen kolloidale Lösungen der Edelmetalle (nach Bredig) dieselbe Oberflächenspannung wie reines Wasser [1]). Da das gleiche auch für Emulsionen z. B. von Schmirgelpulver, alkoholischem Mastix usw. gilt, liegt es nahe, auch die Metallsole als Emulsionen zu betrachten. Gelatine und Gummilösungen besitzen dagegen eine andere Oberflächenspannung als Wasser, und zwar sinkt sie mit steigender Temperatur stets rascher als die von Wasser.

J. Duclaux faßt seine und die Untersuchung anderer Forscher in einer ausführlichen Abhandlung zusammen [2]), soweit sie auf chemische Vorgänge bei der Bildung und Ausflockung der Kolloide Bezug haben. Die von der Darstellung herrührenden Ionenverunreinigungen bilden einen konstitutiven oder „aktiven“ Bestandteil des Kolloids, von dessen Menge die zur Ausflockung notwendige Salzkonzentration abhängt. Daher nimmt die zur Koagulation erforderliche Salzmenge beim Reinigen des Kolloids ab. Mit Hilfe von Kollodiummembranen kann man den osmotischen Druck von kolloidalen Lösungen direkt messen; manchmal ist er der Konzentration, in anderen Fällen deren Quadrat proportional. Der Ausflockung geht stets eine Verdichtung voraus, bei der die zwischen den elektrostatischen Ladungen auftretenden Kräfte eine Rolle spielen. Doch sind die elektrischen Verhältnisse nicht die allein maßgebenden, da auch chemische Verwandtschaftskräfte zwischen dem fällenden Salz und dem gefällten Kolloid auftreten können. Ähnliche Betrachtungen sind auch von Lottermoser angestellt worden [3]).

H. W. Fischer beschreibt die Bildung kolloidaler basischer Eisenchloride [4]), deren Existenz durch Messung des Leitvermögens von Eisenchloridlösungen beim successiven Zusatz von Barymhydroxyd wahrscheinlich gemacht wird. Der Autor weist ferner auf die Bedeutung kolloidaler Stoffe für die Mineralogie hin.

Die magnetooptischen Eigenschaften von kolloidalen Lösungen sind von A. Cotton und H. Mouton eingehend untersucht worden [5]).

---

[1]) Anz. d. Akad. d. Wiss. Krakau 1906, S. 497. — [2]) Journ. de Chim. Phys. 5, 29. — [3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 60, 451. — [4]) Habilitationsschrift, Breslau. — [5]) Ann. Chim. Phys. [8] 11, 145.

Eisenhydroxydlösungen, die senkrecht zu den Kraftlinien beleuchtet werden, zeigen magnetische Doppelbrechung und Dichroismus. Diese Eigenschaften sind mit der Größe der ultramikroskopischen Teilchen verknüpft, aber von dem Gehalt an gelöstem Eisen nahezu unabhängig. Auch kolloidale Lösungen von nicht magnetischen Stoffen (nach Bredig) zeigen Doppelbrechung im Magnetfelde. Durch den Zusatz von Gelatine zu Lösungen, die die Ebene des polarisierten Lichtes im Magnetfelde drehen, erhält man feste Lösungen, die dieses Drehungsvermögen auch nach Abstellung des Magnetfeldes behalten, also durchsichtige permanente Magnete darstellen. Zur Erklärung muß man annehmen, daß die Kolloidteilchen selbst anisotrop sind und kristallinische Bruchstücke enthalten.

H. Freundlich teilt die Kolloide ein in Suspensionen von quellungsfähigen (hydrophilen) und nicht quellungsfähigen (hydrophoben) Stoffen [1]). Die letzteren sind meist elektronegativ und werden daher durch Kationen gefällt. Mit steigendem Salzzusatz nimmt die Geschwindigkeit, die die Kolloidteilchen unter dem Einfluß des elektrischen Stromes erhalten, ab. Wird sie Null, so tritt die Ausflockung ein. Die Ursache ist eine Adsorption des zugesetzten Elektrolyten durch das Kolloid, für die die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten wie für die Adsorption durch feste Stoffe.

Adsorption.

Die Gesetze der Adsorption sind von H. Freundlich untersucht worden [2]). Als Adsorptionsmittel diente Kohle, die mit einer großen Anzahl von organischen und anorganischen Stoffen in verschiedenen Lösungsmitteln geschüttelt wurde. Zunächst konnte unzweideutig festgestellt werden, daß die Adsorption nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht fortschreitet, für das bei konstanter Temperatur eine Gleichung $\frac{v}{m}\, ln\, \frac{a}{a-x} = \alpha\left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{n}}$ gilt. v ist das Volumen der Lösung, m die Kohlemenge, x die Menge des adsorbierten Stoffes, a seine Gesamtmenge und α eine von der Temperatur und Natur des gelösten Stoffes abhängige Größe. Die Reihenfolge, in der organische Stoffe von Seide absorbiert werden, ist die gleiche, in der sie von Kohle aufgenommen werden. Die Ursche der Adsorption ist vermutlich in der Verminderung der Oberflächenspannung des adsorbierenden Stoffes zu sehen. Das Adsorptionsvermögen eines festen Stoffes wird daher im allgemeinen um so größer sein, je größer seine Oberflächenspannung ist.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 749; Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 1, 32. — [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 57, 385.

Auch der Färbevorgang bei Seide, Wolle und Baumwolle ist als Adsorption aufzufassen und folgt den gleichen Gesetzen[1]).

Davis kommt bei Versuchen über die Adsorption von Jod durch Kohle aus verschiedenen Lösungsmitteln zu einem abweichenden Resultate[2]). Zwischen der Oberfläche der Kohle und der Lösung stellt sich allerdings nach relativ kurzer Zeit ein scheinbares Gleichgewicht ein. Schüttelt man jedoch die Lösungen längere Zeit (Wochen und Monate) mit Kohle, so steigt die adsorbierte Menge allmählich, weil das Jod langsam in die Kohle unter Bildung einer festen Lösung hineindiffundiert. Der Einfluß der verschiedenen Kohlensorten läßt sich nicht durch die Größe ihrer Oberfläche wiedergeben; im Gegensatz zu ihrem Verhalten gegen Gase besitzt die Kokosnußkohle ein sehr kleines Adsorptionsvermögen für Jod.

Auch Travers wendet sich gegen die Theorie von Freundlich[3]) und sieht die Ursache der Adsorption in der Bildung einer festen Lösung[4]).

Zwischen Gasen und Kohle stellen sich wohl definierte Gleichgewichte ein. Für die Gasdrucke der Systeme Kohle und Gas und ihre Abhängigkeit von der Temperatur gelten nach Ida Homfray dieselben Gleichungen wie für die Dampfdruckkurven univarianter Systeme nach Ramsay und Young[4]). Nach H. Baerwald steigt die absorbierte Gasmenge sehr stark mit sinkender Temperatur[5]). Die entsprechenden Kurven verlaufen bei höheren Temperaturen flach und zeigen bei tieferer Temperatur sehr starke Krümmung. Der steile Ast der Kurven beginnt bei um so tieferer Temperatur, je schwerer kondensierbar das Gas ist. Palladium- und Platinasbest okkludieren bei der Temperatur der flüssigen Luft nur wenig mehr Wasserstoff als bei Zimmertemperatur.

Verwandtschaftslehre.

Thermochemie und Thermodynamik.

Gilbert Newton Lewis entwickelt ein neues System der chemischen Thermodynamik[6]). Die meisten Fortschritte der physikalischen Chemie sind durch Anwendung von Kreisprozessen auf spezielle Systeme angebahnt worden. Auf diese Weise hat man z. B. das Massenwirkungsgesetz, die Gleichung der Reaktionsisochore und die Nernstsche Formel abgeleitet. Die erhaltenen Beziehungen

[1]) Freundlich u. Losew, Zeitschr. f. physikal. Chem. 59, 284. — [2]) Journ. Chem. Soc. 91, 1666. — [3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 61, 241; Proc. Roy. Soc. London 79, A, 204; vgl. Freundlich, Zeitschr. f. physikal. Chem. 61, 249. — [4]) Chem. News 96, 93. — [5]) Ann. d. Phys. [4] 23, 84. — [6]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 61, 129.

gelten streng nur für vollkommene Gase oder vollkommene Lösungen, liefern daher nur Grenzgesetze. Es wäre wünschenswert, eine Reihe von handlichen thermodynamischen Gleichungen zu besitzen, die auch für konzentriertere Systeme anwendbar wären. Dies wird durch Einführung zweier neuer Begriffe möglich. Jeder Stoff besitzt ein gewisses Entweichungsbestreben, d. h. das Bestreben in eine andere Phase überzutreten; Gleichgewicht herrscht nur dann, wenn das Entweichungsbestreben oder die „Fugazität" ψ aller Stoffe in allen Phasen gleich ist, gerade so wie Wärmegleichgewicht an die Gleichheit der Temperatur geknüpft ist. $\frac{\psi}{RT}$ wird als „Aktivität" definiert. Für ideale Gase und ideale Lösungen ist die Fugazität gleich dem Dampfdruck, dem Partialdruck oder osmotischem Druck und die Aktivität gleich der Konzentration. Für nicht vollkommene Gase und Lösungen behalten die alten Formeln ihre Gültigkeit, es tritt jedoch in ihnen an Stelle des Dampfdruckes die Fugazität und an Stelle der Konzentration die Aktivität auf. Ist die Zustandsgleichung bekannt, so können Aktivität und Fugazität meist leicht als Funktionen der experimentell bestimmbaren Zustandsvariablen ausgedrückt werden.

Die bereits im Vorjahr besprochene Nernstsche Theorie zur Berechnung von Gleichgewichten aus thermischen Größen[1]) wird von O. Brill[2]) und H. v. Wartenberg[3]) an einigen Beispielen mit Erfolg geprüft. Besonders für organische Synthesen, für deren Möglichkeit bisher jeder theoretische Anhalt fehlte, erweist sie sich als zuverlässiger Führer. Im Gegensatz zu dem Prinzip Berthelots berücksichtigt sie nicht nur die Wärmetönung, sondern auch die bei einer Reaktion eintretende Volumenänderung, die bei hohen Temperaturen häufig die Richtung der Reaktion bestimmt. Die Einzelheiten der Berechnungsweise können an dieser Stelle nicht wiedergegeben werden.

J. J. van Laar macht darauf aufmerksam[4]), daß die meisten Dissoziationen endotherm sind und daher bei hoher Temperatur vollständig sein müssen. Aber auch die bei gewöhnlicher Temperatur exothermen Dissoziationen müssen bei sehr hohen Temperaturen vollständig verlaufen, wie es die kinetische Theorie fordert, denn ihre Dissoziationswärme wird mit steigender Temperatur kleiner und schließlich negativ. Dies folgert van Laar aus der Tatsache, daß „bekanntlich die Summe der Wärmekapazitäten der Substanzen im System, welches aus den einfachsten Molekeln besteht, immer größer ist als die nämliche Summe des verschwindenden Systems". Dasselbe Ergebnis läßt sich aus der oben

[1]) Dieses Jahrb. XVI, S. 30 (1906). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 721. — [3]) Ibid. 61, 366. — [4]) Ibid. 57, 633.

erwähnten Nernstschen Theorie ableiten, da Dissoziationen stets unter Volumvergrößerung verlaufen.

Th. W. Richards, L. J. Henderson und H. L. Frevert beschreiben eine genaue adiabatische Bestimmungsmethode von Verbrennungswärmen organischer Substanzen[1]) und Guinchant gibt eine Methode an Reaktionswärmen bei hohen Temperaturen zu bestimmen[2]).

Gasgleichgewichte.

Das Dissoziationsgleichgewicht des Ammoniaks ist von F. Haber und R. Le Rossignol neu bestimmt worden[3]), da eine Berechnung von Nernst einen größeren Zerfall des NH_3 in die Elemente wahrscheinlich gemacht hatte, als Haber und van Oordt[4]) angegeben hatten. Das Gleichgewicht wurde von beiden Seiten erreicht, indem einerseits NH_3, andererseits Gemische von Stickstoff und Wasserstoff über die erhitzten Katalysatoren geleitet und nachher analysiert wurden. Bei Atmosphärendruck wurden aus 3 Volumteilen H_2 und 1 Vol. N_2 die folgenden prozentischen Ausbeuten an NH_3 erhalten:

	1000° C	930	850	800	750
Proz. NH_3	0,0048	0,0065	0,0091	0,0109	0,0152

Nernst und Jost nehmen an[5]), daß die analytische Bestimmung so kleiner NH_3-Mengen zu ungenau ist und vergrößern daher die Ausbeute durch Anwendung von Druck; da die Bildung des NH_3 aus den Elementen unter Volumverringerung vor sich geht, muß sie durch Druckerhöhung begünstigt werden. Die Gase wurden durch ein elektrisch geheiztes Druckrohr, das mit Platinfolie als Katalysator gefüllt ist, geleitet und nach dem Austritt analysiert. Auf Atmosphärendruck umgerechnet, ergaben sich die prozentischen Gleichgewichtskonzentrationen des NH_3 wie folgt:

	1000°	920	836	685
Proz. NH_3	0,0032	0,0043	0,0072	0,0178

Die Werte von Haber und Le Rossignol sind zwar kleiner als die älteren von Haber und van Oordt, aber größer als die von Nernst und Jost. Jedenfalls sind die Aussichten für eine synthetische technische Darstellung des NH_3 aus den Elementen durch die neueren Untersuchungen schlechter geworden. Anmerkung bei der Korrektur: Neuere sorgfältige Versuche von Haber und Le Rossignol[6]), die ebenfalls unter erhöhtem Druck ausgeführt werden, bestätigen die Richtigkeit ihrer älteren Angaben.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 59, 532. — [2]) Compt. rend. 145, 320. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2144. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 44, 341. — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 521. Zeitschr. f. anorg. Chem. — [6]) Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 181 (1908).

G. Preuner hat die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs[1]) in die Elemente nach der Methode von Loewenstein[2]) gemessen. Durch ein elektrisch erhitztes Porzellanrohr wurde H_2S geleitet; im Innern befand sich die für den H_2 allein durchlässige und mit einem Manometer verbundene Pt-Birne. Für die prozentische Dissoziation bei Atmosphärendruck wird folgende Tabelle erhalten:

	227°	427	627	827	1047	1237	1527	1727
Proz. Diss.	0,023	0,26	2,3	9,1	24	40,9	64,8	76,1

Die thermodynamische Berechnung dieser Versuche zeigt, daß die Dissoziationswärme der Molekeln S_8 in einfache Molekeln beträchtlich sein muß.

Läßt man einen elektrischen Funken durch ein Gemisch von N_2 und H_2 schlagen, so bildet sich NH_3, doch erhält man nie mehr als einige Prozent, weil die thermische Zersetzung eine größere Ausbeute verhindert. Bei Kühlung durch flüssige Luft wird jedoch die Bildung nach E. Briner und E. Mettler vollständig[3]), so daß man ein nahezu vollständiges Vakuum erhalten kann. Am günstigsten arbeitet man bei einem Druck von etwa 100 mm Hg. Druckerhöhung müßte zwar die Bildung von NH_3 begünstigen, doch wirkt die gleichzeitige Verminderung der Leitfähigkeit des Gases hemmend. Nach dem gleichen Verfahren haben Briner und Durand die Bildung von Stickoxyd studiert[4]).

Die Arbeiten von Franz Fischer und seinen Mitarbeitern bestätigen[5]), daß sich Wasserstoffsuperoxyd, Ozon und Stickoxyd bei sehr hohen Temperaturen aus den Elementen bilden können und daß die relativen Ausbeuten an diesen Stoffen in hohem Maße von der Art der Erhitzung und der Abkühlung abhängt.

Über die Bildung von Stickoxyd aus den Elementen liegt im Berichtsjahre eine größere Reihe von Arbeiten vor, die die technische Darstellung der Salpetersäure aus Luft in der Hochspannungsflamme behandeln[6]). Auf die zahlreichen Einzelheiten, vor allem auf die Beziehungen der Ausbeute zu der aufgewendeten elektrischen Energiegröße, kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Das wichtigste theoretische Ergebnis ist, daß die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für diese heißen Reaktionsräume bewiesen wird.

F. Haber und F. Koenig werfen die wichtige Frage auf[7]), ob die Bildung des Stickoxyds in der Hochspannungsflamme eine rein

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 55, 279. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 54, 715. Dieses Jahrb. 1906. — [3]) Compt. rend. 144, 694. — [4]) Ibid. 145, 248. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 443, 1111. — [6]) A. Grau und F. Russ, Sitz.-Ber. Akad. Wien 115, IIa, 1. Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 573. M. Le Blanc, ibid., S. 297. Brion, ibid., S. 761; H. Lee und A. Beyer, ibid., S. 701. — [7]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 725.

thermische ist, ob also die Geschwindigkeit, mit der sich die N_2 und O_2-Molekeln vereinigen, lediglich durch ihre Temperatur, d. h. durch den Mittelwert ihrer Geschwindigkeiten bedingt ist oder ob nicht möglicherweise die extrem hohen Geschwindigkeiten, die einzelne N_2- und O_2-Molekeln durch den Elektronenstoß während der Entladung erhalten, zur NO-Bildung ausgenützt werden. Die experimentelle Entscheidung fällt zu Gunsten der letzten, schon von Warburg erwähnten Möglichkeit, da unter günstigen Umständen — vornehmlich vermindertem Druck und starker Kühlung — Ausbeuten erzielt werden, die einer wesentlich höheren Temperatur entsprechen, als die Mitteltemperatur der benutzten Bögen beträgt. Die maximal erhaltene Ausbeute von 14,4 Proz. NO aus einem hälftigen Gemisch von N_2 und O_2 würde eine Temperatur der Flamme von nahe 4700° C verlangen, während dieselbe tatsächlich kaum mehr als 3000° betrug.

Bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung, und ebenso bei der Einwirkung von Ozon auf N_2O_5 entsteht nach E. Warburg und G. Leithäuser eine neue Stickstoffsauerstoffverbindung, die möglicherweise Übersalpetersäure, N_2O_6, ist[1]).

Die Dissoziation des Wasserdampfes ist im Berichtsjahre von A. Holt studiert worden[2]). Beim Vorbeileiten von Wasserdampf an einem heißen Pt-Draht hat der Verf. kleinere Dissoziationsgrade erhalten als Nernst und v. Wartenberg. Möglicherweise kann diese Abweichung durch eine spontane Wiedervereinigung der Elemente in der kälteren Zone verursacht worden sein. Besondere Versuche haben jedoch keinen Beweis für diese rückläufige Reaktion ergeben, so daß die Erklärung der Differenzen noch aussteht.

Die Anwesenheit geringer Mengen von Wasserdampf übt nach den bekannten Untersuchungen von Baker einen bedeutenden Einfluß auf die Geschwindigkeit von Gasreaktionen aus, z. B. auch auf die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff. H. B. Dixon und L. Bradshaw zeigen dagegen[3]) durch photographische Aufnahme der Explosionswelle, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Explosion von Knallgas, die durch einen Funken eingeleitet ist, von der Menge des anwesenden Wasserdampfes unabhängig ist. Bradshaw berichtet ferner über eine besondere Form der Explosion von Knallgas, die durch eine sich mit Schallgeschwindigkeit fortpflanzende Kompressionswelle hervorgerufen wird[4]). Über die wesentlichsten Ergebnisse einer Untersuchung von K. G. Falk über die durch adiabatische Kompression hervorgerufene Explosion von Gasgemischen ist schon im Vorjahre berichtet worden[5]).

[1]) Ann. d. Phys. [4] 23, 209. — [2]) Phil. Mag. [6] 13, 630. — [3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 61, 373. — [4]) Ibid., S. 376. — [5]) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 1517; 29, 1536. Ann. der Phys. [4] 24, 450. Dieses Jahrb. XVI, S. 70 (1906).

Heterogene Gasreaktionen.

Leitet man Stickstoff und Wasserstoff über glühende Kohle, so entsteht bekanntlich Cyanwasserstoff. Quantitative Versuche v. Wartenbergs[1]) mit einem elektrisch zu heller Weißglut erhitzten Kohlenstab zeigen, daß die Ausbeute mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit ansteigt, daß also das Gleichgewicht sich an der Kohle nur langsam einstellt. Doch kann für die Geschwindigkeit Null die Gleichgewichtskonzentration extrapoliert werden. Es ergab sich für Atmosphärendruck

T absolut:	1908°	2025°	2148°
Proz. HCN	1,95	3,1	4,7

Die berechnete Reaktionswärme stimmt mit der gefundenen gut überein. Auf ähnliche Weise wurde die Bildung des Acetylens aus Kohle und Wasserstoff untersucht. Bis 1800° C wurden sehr geringe Mengen erhalten, bei 1824° eine Gleichgewichtskonzentration von 0,13 Proz. C_2H_2. Der Größenordnung nach stimmen diese Werte mit den nach der Nernstschen Theorie berechneten überein. Auch die Bildung von Cyan wurde dieser Theorie entsprechend im elektrischen Lichtbogen nachgewiesen. Allerdings gelang dieser Nachweis nur spektroskopisch und nicht analytisch, da das Cyan sich in den kälteren Teilen des Bogens rasch wieder zersetzt.

Leitet man Wasserstoff bei etwa 400 bis 800° C in Gegenwart von Ni, Co oder Fe über Kohle, so entsteht Methan, und das Gasgleichgewicht $C + 2H_2 = CH_4$ ist von M. Mayer und V. Altmayer quantitativ untersucht worden[2]). Zerfall und Bildung des Methans führten besonders bei den höheren Temperaturen zu völlig übereinstimmenden Gleichgewichtswerten. Bei etwa 540° C ist Methan zur Hälfte dissoziiert, bei 850° ist der Zerfall praktisch vollständig.

Die Untersuchung einiger für die Hüttentechnik wichtiger Reaktionen vom Standpunkt der Gleichgewichtslehre verdanken wir R. Schenck und seinen Mitarbeitern. Mit H. Semiller und V. Falcke werden frühere Untersuchungen über die Reduktion des Eisenoxydul und -oxyds durch Kohlenoxyd und Kohle[3]) fortgesetzt und berichtigt[4]). Die Verhältnisse erfahren eine früher nicht beachtete Komplikation, weil sich unter Umständen bei der Reduktion nicht metallisches Eisen, sondern Eisencarbid, Cementit, bildet. Wiederum ergab sich, daß Graphit eine geringere Reduktionskraft besitzt als amorphe Kohle. Die endgültigen Zahlen

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 52, 299. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2134. — [3]) Ibid. 38, 2132. Dieses Jahrb. XV, S. 314 (1905). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1704.

müssen in den Tabellen und Kurven des Originals nachgelesen werden. Mit W. Rassbach wird das Röstreaktionsverfahren des Bleies studiert[1]), und zwar die Gleichgewichte:

$$PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$$
$$PbS + 3PbSO_4 = 4PbO + 4SO_2$$
$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$$
$$Pb + PbSO_4 = 2PbO + SO_2.$$

Nur die Reaktion, bei der Bleioxyd nicht auftritt, führt zu eindeutigen Gleichgewichtswerten, d. h. zu Partialdrucken von SO_2, die lediglich von der Temperatur abhängen und mit steigender Temperatur wachsen. Bei Gegenwart von Bleioxyd bilden sich Lösungen (fest oder flüssig) der Reaktionsteilnehmer, so daß die Partialdrucke von SO_2 auch durch die Zusammensetzung dieser Lösungen bedingt sind.

Die thermodynamische Berechnung der Reaktionswärmen führt zu richtigen Werten, so daß die auch direkt nachgewiesene Umkehrbarkeit der obigen Reaktionen theoretisch bewiesen wird.

G. Bredig, W. Fraenkel und E. Wilke studieren die ebenfalls technisch sehr wichtige Aufnahme von Stickstoff durch Calciumcarbid[2]), und zwar vornehmlich den Einfluß von Zusätzen auf die Geschwindigkeit dieses Vorganges. Chloride wirken durchweg beschleunigend, und zwar innerhalb einer Gruppe des periodischen Systems um so mehr, je geringer ihr Molekulargewicht ist. Da die freien Metalle weniger stark katalytisch wirken als ihre Chloride, so ist die Theorie von der primären Metallabscheidung bei der N-Bindung widerlegt. Wahrscheinlich geht die Reaktion rascher in der flüssigen Phase vor sich, die durch den Zusatz eines leichter schmelzenden Chlorides gebildet wird. Für die Erniedrigung des Schmelzpunktes ist das Molekulargewicht des zugesetzten Chlorides maßgebend. Die Geschwindigkeit selbst ist ceteris paribus dem Drucke des N_2 proportional. Den gleichen Gegenstand behandeln mit ähnlichen Ergebnissen auch F. Foerster und H. Jacoby[3]).

A. Stock, Fr. Gomolka und H. Heynemann setzen frühere Untersuchungen Stocks[4]) über die Zersetzung des Antimonwasserstoffs fort[5]). Metallisches Antimon wirkt katalytisch, und es gelingt nur durch Erzeugung gleichmäßiger Antimonspiegel reproduzierbare Geschwindigkeiten zu erzielen. Die Gegenwart von geringen Mengen Sauerstoff wirkt stark verzögernd, offenbar weil der Katalysator unwirksam gemacht wird; allmählich tritt jedoch von selbst eine Erholung ein. Die Theorie dieser und ähnlicher hete-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2185. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 69, 605. — [3]) Ibid., S. 101. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 885, 901. — [5]) Ibid. 40, 532.

rogener Gasreaktionen wird von Bodenstein und Stock entwickelt[1]). Die Reaktion selbst geht in der von dem festen Katalysator adsorbierten Gasschicht, die als feste Lösung aufzufassen ist, mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich. Wie auch die Größe des Temperaturkoeffizienten zeigt, ist die bestimmbare Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch die Diffusion, sondern durch die langsamere Reaktion in der festen Phase gegeben. Nach ähnlichen Gesetzen dürften auch die Zersetzung des Arsen- und Phosphorwasserstoffs und des Knallgases an erhitztem Porzellan (und an schlecht katalysierenden Metallen, Ref.[2]) vor sich gehen.

Die Geschwindigkeit der Vereinigung von Knallgas hat A. W. Rowe im Nernstschen Laboratorium bei hohen Temperaturen untersucht[3]). Um die Explosionstemperatur heraufzusetzen, wurde dem Knallgas Wasserdampf beigemengt und das Gasgemisch durch ein erhitztes Porzellanrohr geschickt. Bei 500° und Füllung des Rohres mit Porzellanstücken großer Oberfläche erwies sich die Reaktion als monomolekular, bei steigender Temperatur vergrößerte sich die scheinbare Ordnung und bei 900° verläuft die Reaktion trimolekular nach dem Schema $2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$. Bei tiefen Temperaturen überwiegt also offenbar der katalytische Vorgang an der Oberfläche des festen Stoffes, bei hohen die chemische Reaktionsgeschwindigkeit im homogenen Gasraum.

Aus dem Studium der Geschwindigkeit, mit der sich Schwefeldioxyd und Sauerstoff an erhitztem Platin vereinigen (Kinetik der Kontaktschwefelsäure), ziehen M. Bodenstein und C. G. Fink[4]) folgende Schlüsse: die Geschwindigkeit, mit der sich die Gase am oder im Pt vereinigen, ist sehr groß. Um aber in diesen Reaktionsraum zu gelangen, müssen sie durch eine Schicht von adsorbierten Trioxyd diffundieren. Die stark adsorbierende Kohle ist ein ebenso guter Katalysator wie Platin. Denselben Gesetzen, wie die Bildung des Schwefeltrioxyds, folgen wahrscheinlich auch die Vereinigung von Knallgas an Pt, die Spaltung des Kohlenoxyds und die Oxydation des Kohlenoxyds.

Reaktionen in Lösungen.

C. W. Kanolt bestimmte die Dissoziationskonstante des Wassers durch Messung der Hydrolyse des Salzes einer schwachen Base und einer schwachen Säure (Ammoniak und Diketotetrahydrothiazol). Aus Leitfähigkeitsmessungen wird in Übereinstimmung mit den besten Werten von Kohlrausch berechnet: $K_{0^0} = 0{,}089 . 10^{-14}$, $K_{18^0} = 0{,}46 . 10^{-14}$ und $K_{25^0} = 0{,}82 . 10^{-14}$.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 370. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 637. — [3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 59, 91. — [4]) Ibid. 60, 1, 46.

Aus der van't Hoffschen Gleichung folgt die Dissoziationswärme des Wassers bei 9° zu 14200 Cal. Annähernd derselbe Wert ist direkt von Woermann bestimmt worden. Daraus folgt, daß für die Ionen des Wassers die Gesetze verdünnter Lösungen streng gültig sind. Auch H. Lunden[1]) hat eine Reihe von Hydrolysenbestimmungen vorgenommen[2]), aus denen sich ähnliche Werte berechnen lassen. Nach der Theorie von P. Pfeiffer[3]) folgt die Hydrolyse von Metallsalzen aus der Abdissoziation von $H^{\cdot}$-Ionen aus dem hydratisierten Metallion, nach dem Schema

$$Me(H_2O)^{\cdot} = MeOH + H^{\cdot},$$

doch scheint diese neue Annahme keine Vorteile gegenüber der üblichen Auffassung der Hydrolyse zu bieten.

Leitet man Äthylen in eine Lösung von Quecksilberchlorid, so erfolgt Absorption unter Bildung von Quecksilberäthanolchlorid, das andererseits durch Salzsäure wieder unter Entwickelung von Äthylen zersetzt wird. J. Sand und F. Breest bestimmen das Gleichgewicht dieser Reaktion $HgCl_2 + C_2H_4 + H_2O = C_2H_5OHgCl + HCl$[4]) und berechnen daraus nach einem verwickelten, hier nicht wiederzugebenden Verfahren das Gleichgewicht zwischen Äthylen, Äthan und Wasserstoff.

Julius Meyer hat wohl zum ersten Male eine umkehrbare Reaktion erster Ordnung in homogener wässeriger Lösung aufgefunden[5]) und studiert, d. h. ein Gleichgewicht, welches sich von beiden Seiten mit monomolekularer Geschwindigkeit einstellt. Diese Reaktion ist die Umwandlung der r-Zuckersäure in die γ-Laktonsäure unter Wasserabspaltung. Der Reaktionsverlauf erwies sich als vollständig normal und folgt den bekannten Gesetzen der Kinetik.

Derselbe Autor hat die Verseifung von Estern mehrsäuriger Alkohole verfolgt, und zwar zunächst die des Glykoldiacetats, als des einfachsten Repräsentanten dieser Gruppe[6]). Die Spaltung verläuft in zwei Stufen, deren Geschwindigkeiten einzeln berechnet und der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration proportional gefunden wurden. Die beiden Geschwindigkeitskonstanten verhalten sich fast genau wie 2:1, was bereits von Abel für derartige Stufenrefraktion vorausgesagt worden war[7]).

R. Kremann hat die Geschwindigkeit einer Reihe von organischen Reaktionen verfolgt, nämlich die Umsetzung von Dialkyl-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 1482. — [2]) Journ. de Chim. Phys. 5, 574. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4085. — [4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 59, 424; 60, 237. — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 494. — [6]) Ibid., S. 186. — [7]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 56, 558; vgl. Kremann, Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 307.

sulfaten mit Alkoholen zu reinen und gemischten Äthern[1]), z. B. nach dem Schema:

$$(C_2H_5)_2SO_4 + C_2H_5OH = C_2H_5HSO_4 + (C_2H_5)_2O.$$

Die quantitative Zurückführung und Erklärung einer Katalyse auf eine Zwischenreaktion, derart, daß sich die Geschwindigkeit des katalytisch beschleunigten Vorganges aus den Einzelreaktionen der Teilvorgänge berechnen läßt, ist bisher nur in den aller seltensten Fällen gelungen. E. Abel bringt ein neues Beispiel, nämlich die Oxydation von Thiosulfat durch Wasserstoffsuperoxyd unter den katalytischen Einfluß von Jodionen[2]). Die Hauptreaktion verläuft nach der Gleichung:

$$H_2O_2 + 2S_2O_3'' + 2H^{\cdot} = 2H_2O + S_4O_6'',$$

die Zwischenreaktionen nach

$$H_2O_2 + J' = JO' + H_2O \text{ (meßbar)},$$

und

$$JO' + 2S_2O_3'' + 2H^{\cdot} = H_2O + J' + S_4O_6'' \text{ (sehr rasch)}.$$

Ferner ergibt sich, daß die Einzelgeschwindigkeiten zweier inverser Reaktionen durch einen Katalysator ungleichmäßig beschleunigt werden können, falls dieser nämlich mit einem der beteiligten Stoffe bis zu einem, wenn auch kleinen Betrage reagiert, was beim Auftreten von Zwischenreaktionen meist der Fall ist.

Es ist bekannt, daß geringe Mengen von Alkohol und anderen ähnlichen Stoffen die Oxydationsgeschwindigkeit von Natriumsulfit durch Sauerstoff hemmen; da aber die Reaktionsfähigkeit des Natriumsulfits mit Schwefel unter Bildung von Thiosulfat durch diese Stoffe nicht gehemmt wird, so bezieht sich die Herabminderung der Reaktionsfähigkeit lediglich auf den Sauerstoff (R. Kremann und K. Hüttinger[3]).

Eine ganze Reihe von unabhängig voneinander ausgeführten Untersuchungen beschäftigt sich mit der katalytischen Wirkung der Säure auf die Esterverseifung und ähnliche Vorgänge[4]), mit dem Resultat, daß die Säuren nicht durch ihre bloße Gegenwart die fragliche Reaktion beschleunigen, sondern mit den reagierenden Stoffen mehr oder weniger beständige Additionsverbindungen bilden. Die Katalyse besteht demnach in der Konzentrationserhöhung reaktionsfähiger Molekelarten. So werden z. B. die Ester als

---

[1]) Monatshefte f. Chem. 27, 1265. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 555. — [3]) Monatshefte f. Chem. 28, 901. — [4]) D. Konowalow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 39, 825; Chem. Centralbl. 1908, I, S. 98. J. Stieglitz, Amer. Chem. Journ. 39, 29, 166, 402 (1908). S. F. Acree und J. A. Johnson, ibid. 38, 258. Acree und S. Nirdlinger, ibid., S. 489. J. C. Crocker, Journ. Chem. Soc. 91, 953. H. Goldschmidt und V. Scholz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 624.

schwache Basen aufgefaßt, deren Kation mit dem Wasser unter Verseifung in Reaktion treten. Der Zusatz der Säure bewirkt eine Konzentrationserhöhung des Esterkations und die katalytische Beschleunigung ist demnach auf das Massenwirkungsgesetz zurückgeführt. Von D. Konowalow wird eine derartige Katalyse als „Pseudokatalyse" bezeichnet; sie tritt besonders auch in nichtwässerigen Lösungen auf, in denen die Bildung solcher Additionsverbindungen durch Dampfdruckmessungen bewiesen wurde.

Eine sehr ausführliche Studie über die Reaktionskinetik der Nitrierung hat H. Martinsen geliefert[1]). Die Geschwindigkeit in Schwefelsäure nimmt mit abnehmendem Wassergehalt geradlinig ab, es existiert also keine Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit. Substituierende Gruppen üben bald einen beschleunigenden, bald einen hemmenden Einfluß aus.

E. Spitalsky untersucht die katalytische Wirkung der Chromsäure und ihrer Salze auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds[2]) (nach der Methode von Bredig und Walter[3]). Am stärksten wirkt Kaliumdichromat, die Zersetzung ist bei allen Verdünnungen eine Reaktion erster Ordnung. Das neutrale Chromat beschleunigt nur in konzentrierter Lösung, und auch dann nur wenig. Freie Chromsäure führt einen wesentlich verwickelteren Reaktionsverlauf herbei.

R. Luther und Th. F. Rutter behandeln eingehend den Reaktionsmechanismus der Chromsäure[4]) durch Jodwasserstoff. Vanadinsalze und auch Uranosalze wirken katalytisch, oder besser als „Induktor" [nach der Nomenklatur von Luther und Schilow[5]) für gekoppelte Reaktionen]. Eine Erklärung dieser Wirkungsweise ergibt sich durch die Annahme, daß die Reduktion des sechswertigen Chroms zum dreiwertigen stufenweise erfolgt und sich intermediär Verbindungen des fünf- und vierwertigen Chroms bilden.

O. Mumm entwickelt eine neue Theorie der Autoxydation in wässeriger Lösung. Sauerstoff wirkt auf Wasser ähnlich wie Chlor ein, d. h. nach der Gleichung $O_2 + H^{\cdot} + OH' = OH^{\cdot} + OOH'$[6]). Es entstehen hierbei die Ionen eines Wasserstofftrioxyds, die beide sowohl den Autoxydator wie den zu oxydierenden Stoff oxydieren. Das Wegfangen der positiven $OH^{\cdot}$-Ionen z. B. muß nach dem Massenwirkungsgesetz die Konzentration der OOH'-Ionen vermehren und deren Wirksamkeit steigern. Wie der Versuch bewies[7]), kann die Vernichtung der einen Ionenart ebenso wie durch einen Intoxydator auch durch die kathodische Entwickelung von Wasserstoff bewirkt werden. Während nämlich Natriumarsenit durch Sauerstoff in Lösung

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 59, 605. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 53, 184; 56, 72. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 114. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 54, 2. — [5]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 46, 777. — [6]) Ibid. 59, 459. — [7]) Ibid., S. 492.

nicht oxydiert wird, tritt Oxydation ein, wenn man gleichzeitig die Lösung zur Kathodenflüssigkeit einer elektrolytischen Zelle macht.

Auch Versuche über die Stromausbeute bei anodischer Oxydation von Oxalsäure und ihre Abhängigkeit von der Spannung bestätigen die Theorie des Verfassers [1]).

Ebenso wie Platin und Palladium beschleunigen nach C. Paal und C. Amberger [2]) auch die kolloidalen Lösungen von Osmium und Iridium die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, und nach Paal und J. Gerum [3]) die Reduktion des Nitrobenzols durch Wasserstoff zu Anilin.

Reiner Wasserstoff wird nach J. Milbauer durch konzentrierte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich oxydiert [4]). Bei höherer Temperatur erfolgt jedoch die Reduktion der Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd mit meßbarer Geschwindigkeit. Die Edelmetalle, ferner in Schwefelsäure lösliche Sulfate wirken stark katalytisch, einige unlösliche Sulfate hemmen die Reaktion.

Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit handelt eine sehr ausführliche Abhandlung von C. Tubandt [5]). Die studierte Reaktion ist die durch Säure katalysierte Inversion des Menthons, die in rein alkoholischer Lösung monomolekular verläuft. Als Lösungsmittel dienten Alkohole, Alkohol-Wassergemische und indifferente Medien und deren Mischungen mit Alkoholen. Für homologe Alkohole nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsendem C-Gehalt ab; bei isomeren Alkoholen ist die Geschwindigkeit in den primären am größten, in den sekundären am geringsten. Benzolzusatz zum Alkohol erniedrigt zuerst bis zu einem Minimum, gibt aber dann weit höhere Reaktionsgeschwindigkeiten als reiner Alkohol. Wasserzusatz beeinflußt die verschiedenen Alkohole in verschiedenem Grade. HCl beschleunigt auch in Medien, in denen es nicht ionisiert ist.

Die Additionsgeschwindigkeit von Brom und Jod an ungesättigte Verbindungen und ihre Beeinflussung durch das Lösungsmittel ist von W. Herz und B. Mylius verfolgt worden [6]). Jod und Allylalkohol reagieren in Chloroformlösung bimolekular, ebenso in Schwefelkohlenstoff, und zwar annähernd mit der gleichen Geschwindigkeit; in Tetrachlorkohlenstoff ist die Geschwindigkeit geringer, doch zeigt sich in den Mischungen dieser Lösungsmittel kein additives Verhalten.

M. L. Bruner und St. Tolloczko studieren in Fortsetzung ihrer früheren Arbeiten [7]) über die Auflösungsgeschwindigkeit fester

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 59, 497. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2201. — [3]) Ibid., S. 2209. — [4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 57, 649. — [5]) Liebigs Ann. d. Chem. 354, 259. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2898; vgl. dieses Jahrb. XVI, S. 44 (1906). — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 35, 23; 37, 455.

Körper die Lösungsgeschwindigkeit leicht löslicher Stoffe[1]). Versuche mit Kochsalz zeigen, daß für dieses dieselbe Noyes-Whitneysche Gleichung gilt wie für die schwer löslichen Salze. Beim regulären Steinsalz ist die Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener Kristallflächen von der kristallographischen Orientierung unabhängig.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit isomorpher Mischungen aus ihren unterkühlten Schmelzen ändert sich nach A. Bogojawlenski und N. Ssacharow[2]) stetig mit ihrer Zusammensetzung. Die Kurven der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit isomorpher Mischungen sind von demselben Typus wie ihre Schmelzkurven.

Phasenregel. Legierungen.

F. Auerbach und H. Barschall haben ihre Studien über die verschiedenen Formen des Formaldehyds fortgesetzt[3]) und nicht weniger als sechs verschiedene Modifikationen mit Sicherheit nachweisen können, die sich durch ihre Löslichkeit in Wasser und ihre Dampfdruckwerte unterscheiden. Während aber die wässerigen Lösungen aller Polymere gleichartig zu sein scheinen, müssen die Dämpfe bei niederen Temperaturen mindestens zum Teil verschiedene Molekulargröße besitzen. Die polymeren Dampfmolekeln sind in Wasser unlöslich und wandeln sich nur langsam in die beständigen, einfachen Molekeln um. Nur das α-Trioxymethylen besitzt auch bei relativ hohen Temperaturen eine konstante Dampfdichte, die das dreifache Molekulargewicht des Formaldehyds anzeigt.

Über die Abhandlungen von Alex. Smith und seinen Mitarbeitern über die Umwandlungen des amorphen Schwefels wird an anderer Stelle berichtet werden.

B. J. Karsten entscheidet mit Hilfe der Phasenregel die oft diskutierte Frage[4]), ob die einzelnen Halogene miteinander Verbindungen bilden. Chlor und Brom sind hierzu nicht befähigt, da sowohl die Schmelz- und Erstarrungskurven, wie die Siedekurven kontinuierlich ohne Knickpunkte verlaufen. Dagegen bilden die beiden Elemente offenbar eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Jod und Chlor bilden zwei Verbindungen, nämlich JCl und JCl_3, von denen die letzte bei ihrem Siedepunkte allerdings völlig dissoziiert ist. Da auch Cl und F und Br und J keine Verbindungen zusammen bilden, so scheint eine Verbindungsfähigkeit bei benachbarten Elementen nicht zu bestehen.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 56, 58. — [2]) Schriften der Dorpater naturforsch. Ges. 15, 197; Chem. Centralbl. 1907, I, S. 1719. — [3]) Arbeiten a. d. kaiserl. Gesundheitsamte 27, 183; vgl. ibid. 22, 589; dieses Jahrb. XVI, S. 209 (1906). — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 53, 365.

R. Ruer diskutiert die möglichen Formen der Schmelzpunktskurve im binären System[1]) und spricht u. a. den Gibbsschen Satz in der Form aus: Wenn die beiden im Gleichgewicht befindlichen Systeme die gleiche Zusammensetzung besitzen, so hat die Schmelzpunktskurve eine horizontale Tangente.

W. Plato bringt ausführliches experimentelles Material über die Erstarrungspunkte von Salzgemischen[2]) und untersucht Salzpaare von Alkali- und Erdalkalihalogeniden mit gleichem Kation. Die Erdalkalisalze bilden einfache Molekülverbindungen, z. B. vom Typus $CaCl_2CaF_2$, außerdem noch Mischkristalle. Die Alkalisalze bilden dagegen weder Verbindungen noch Mischkristalle. Für die Zusammensetzung der Eutektika werden die schon früher von Ruff und Plato gefundenen Gesetzmäßigkeiten[3]) bestätigt.

J. Shemtschushny wendet die bei Legierungen bewährte Untersuchung der Mikrostruktur mit Erfolg auf Salzschmelzen an[4]). Chlorkalium bildet mit Kaliumchromat, Kaliumbichromat und Silberchlorid keine Verbindungen. Das Auftreten von Mischkristallen wurde nur bei KCl und $K_2Cr_2O_7$ mit Sicherheit nachgewiesen.

Das Material, das im Berichtsjahre über Metallegierungen beigebracht worden ist, ist wieder außerordentlich groß, so daß auf eine Wiedergabe verzichtet werden muß. Es bestätigt sich, daß Metalle, die sich chemisch nahe stehen, keine Verbindungen, wohl aber Mischkristalle bilden können. Hervorzuheben ist, daß auch bei sehr hohen Temperaturen sich die Gleichgewichte in den Schmelzflüssen häufig nur langsam einstellen und daß die Bildung der Verbindungen Zeit erfordert. Auch die Untersuchung von ternären Systemen ist in Angriff genommen worden.

W. Guertler[5]) kommt zu bemerkenswerten Schlüssen über die Bedeutung der Konstitution von Legierungen für ihr elektrisches Leitvermögen. Eine Zusammenstellung der Literatur zeigt, daß die Leitfähigkeit von Legierungen, die weder Verbindungen noch Mischkristalle bilden, sich linear mit der Zusammensetzung ändert. Das Auftreten von Mischkristallen bedingt ein außerordentlich starkes Sinken der Leitfähigkeit. Bei mischkristallfreien Legierungen ist der Temperaturkoeffizient angenähert gleich dem der reinen Metalle, bei den anderen dagegen außerordentlich viel kleiner. Ausnahmslos entspricht die Kurve der Leitfähigkeit für verschiedene Zusammensetzungen der Kurve des Temperaturkoeffizienten.

N. Puschin hat die elektromotorische Kraft sehr vieler Legierungen gegen die reinen Metalle gemessen und scheint die

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 59, 1. — [2]) Ibid. 58, 350. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 2357. — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38, 1135; Chem. Centralbl. 1907, I, S. 867. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 51, 397; 54, 58.

dieser Methode früher anhaftenden Fehlerquellen überwunden zu haben[1]).

Die Abnahme der Leitfähigkeit bei der Bildung von Mischkristallen beruht nach R. Schenck[2]) nicht auf einer Verminderung der Anzahl der freien, den Strom transportierenden Elektronen, sondern auf einer Erhöhung ihrer Reibung.

Elektrochemie.

Elektrochemisches Äquivalent. Leitvermögen.

Fr. Kohlrausch und R. H. Weber beschäftigen sich mit der Frage[3]), ob das elektrochemische Aquivalent sich mit der Temperatur ändert. Zu den Versuchen diente eine Lösung von Natriumnitrat oder anderen Neutralsalzen und Lackmus in einem U-Rohr, dessen mittlerer Teil durch Eis gekühlt wurde, während die oberen Enden durch den Strom erwärmt wurden. Wäre das Äquivalent von der Temperatur abhängig, so dürfte der mittlere Teil nicht neutral bleiben. Es ergab sich, daß eine etwaige Änderung nicht mehr als $^1/_{1000000}$ pro Grad betragen kann.

G. C. Schmidt und W. Hechler[4]) untersuchen das Leitvermögen von Salzdämpfen; während z. B. Quecksilberchlorid und -jodiddämpfe den Strom nicht leiten, sind die Dämpfe von Ammoniumsalzen und Zinksalzen hierzu imstande. Bei kleinen Spannungen gilt das Ohmsche Gesetz, bei höheren tritt Sättigungsstrom auf. Bei CdJ_2 bleibt es bis oberhalb 200 Volt gültig, bis Glimmentladung eintritt.

Die elektrische Leitfähigkeit von festen Salzen behandelt K. Bädeker[5]). Um sich möglichst gleichmäßige, dünne Schichten zu verschaffen, stellt er ganz dünne Metallspiegel durch kathodische Zerstäubung her und behandelt diese mit dem betreffenden Metalloiddampf. Silbersulfid leitet unterhalb 220° elektrolytisch, oberhalb dieser Temperatur dagegen metallisch. Kupferjodür wird ebenfalls durch Gleichstrom wie ein Elektrolyt zersetzt, leitet aber 30 mal besser als die bestleitende Schwefelsäure bei Zimmertemperatur.

Zur Entscheidung, ob ein Stoff metallisch oder elektrolytisch leitet, ist nach R. v. Hasslinger[6]) das bisher übliche Kriterium, das Vorzeichen der Temperaturkoeffizienten, nicht einwandfrei. Verf. empfiehlt die Bestimmung einer etwa vorhandenen Lösungstension bzw. Potentialdifferenz zwischen der betreffenden Verbindung und

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 56, 1; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 39, 528; Chem. Centralbl. 1907, II, S. 2026. — [2]) Physikal. Zeitschr. 8, 239. — [3]) Ber. d. deutsch. phys. Ges. 5, 681. — [4]) Ibid. 5, 39. — [5]) Ann. d. Phys. (4) 22, 749. — [6]) Monatshefte f. Chem. 28, 173.

ihrem Metall. Gibt die Kombination: Metall/Verbindung/unangreifbare Elektrode eine Potentialdifferenz, so leitet die Verbindung elektrolytisch. Bei mehreren Salzen, wie CuS, Ag_2S, wurde eine gemischte Leitfähigkeit beobachtet; zwischen metallischem und elektrolytischem Leitvermögen gibt es allmähliche Übergänge. Auch Joh. Koenigsberger[1]) hält das Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten nicht für entscheidend. In festen Körpern, in Metallen, wie in ihren Oxyden und Sulfiden, findet Elektrizitätsleitung statt nach Maßgabe der im Kubikcentimeter vorhandenen freien negativen Elektronen, die durch die Dissoziation der Molekel in positive Ionen und freie Elektronen entstehen. Die Temperaturabhängigkeit muß demnach durch die van't Hoffsche Gleichung gegeben sein, die die Veränderung der Dissoziation aus der Dissoziationswärme berechnen läßt. Die Übertragung dieser Gleichung, die die Gültigkeit der Gasgesetze für die freien Elektronen voraussetzt, auf feste Stoffe erscheint dem Berichterstatter allerdings gewagt.

Leitfähigkeit in Lösungen. K. Drucker[2]) und F. Kohlrausch[3]) stellen einige Rechnungen an, die die wahrscheinlichsten Werte der Ionenbeweglichkeiten betreffen. Neubestimmungen von Überführungszahlen in Wasser und Wasser-Alkoholgemischen sind von H. Jahn und seinen Mitarbeitern angestellt worden[4]). Die Zusammensetzung der Mischung übt einen großen Einfluß aus.

A. Hantzsch und K. S. Caldwell finden[5]), daß in nichtwässerigen Lösungsmitteln diejenigen Elektrolyte eine abnorm hohe Leitfähigkeit besitzen, die mit dem Lösungsmittel ein gemeinsames Ion besitzen, z. B. Pyridoniumjodid in Pyridin, gerade so wie Säuren und Basen in Wasser. Wahrscheinlich ist auch die Ursache die gleiche, auf die Danneel hingewiesen hat[6]).

Nach A. Dumanski vermindert der Zusatz von Gelatine die Leitfähigkeit einer Salzlösung[7]), obwohl weder die Dissoziation noch die Ionenbeweglichkeiten sich ändern. Die Ursache ist die Aufnahme des Elektrolyten seitens des Kolloids und die Verminderung des Querschnittes, den die Lösung also durch Zusatz der Gelatine erleidet. Die unter dieser Annahme abgeleitete Formel stimmt mit der Erfahrung überein.

Ein Einfluß eines starken Magnetfeldes (3000 Gauss) auf den Widerstand von Lösungen magnetischer Metallsalze ist von G. Berndt nicht konstatiert worden[8]). Jedenfalls ist er kleiner als $^1/_{250}$ Proz.

---

[1]) Ber. d. deutsch. physikal. Ges. 5, 386. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 81. — [3]) Ibid., S. 333, 645. — [4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 58, 641. — [5]) Ibid., S. 575. — [6]) Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 249. — [7]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 60, 553. — [8]) Ber. d. deutsch. physikal. Ges. 5, 250.

R. Lorenz hat seine Untersuchungen über die elektrolytischen Vorgänge in Salzschmelzen fortgesetzt. Mit H. T. Kalmus wird das Leitvermögen einer Reihe reiner Alkali- und Bleisalze oberhalb ihres Schmelzpunktes bestimmt[1]). Dasselbe ist wesentlich größer als das ihrer wässerigen Lösungen bei Zimmertemperatur. Das Produkt des spezifischen Leitvermögens und der inneren Reibung nimmt mit steigender Temperatur ab. K. Arndt findet[2]), daß dieses Produkt für Lösungen von Natriummetaphosphat in der schlecht leitenden geschmolzenen Borsäure von den Mengenverhältnissen unabhängig ist und schließt daraus, daß die Dissoziation des Natriummetaphosphats bei allen Konzentrationen vollständig ist. Lorenz weist dagegen mit Recht darauf hin, daß man aus diesen Tatsachen zunächst nur auf eine Konstanz, nicht aber auf Vollständigkeit der Dissoziation schließen kann[3]).

Durch Überführungsversuche in Schmelzen von Bleichlorid und Kaliumchlorid beweisen Lorenz und W. Ruckstuhl[4]), daß diese beiden Salze ebenso wie in wässerigen Lösungen mit zunehmendem KCl-Gehalt wachsende Komplexbildung zeigen.

Der Zusatz von Alkalichloriden zu geschmolzenen Schwermetallsalzen verhindert nach Lorenz die Bildung von Metallnebeln aus z. B. Blei und Bleichlorid, und erhöht dadurch die Stromausbeute bei der Elektrolyse dieser Salzschmelzen[5]). Wahrscheinlich dürfte diese Schutzwirkung auf Komplexbildung zurückzuführen sein (Ref.).

Elektromotorische Kräfte.

Die Thermodynamik der Normalelemente ist von E. Cohen, F. D. Chattaway und W. Tombrock eingehend behandelt worden[6]). Da das Daniellsche Element in seiner gewöhnlichen Form keine konstanten und gut reproduzierbaren Werte gibt, wurden Kupferamalgamelektroden benutzt und deren elektromotorisches Verhalten eingehend untersucht. Es ergab sich schließlich, daß die Gibbs-Helmholtzsche Formel für das Daniellelement mit befriedigender Genauigkeit zutrifft.

Einige sorgfältige Messungen der elektromotorischen Kräfte von Normalelementen sind von W. E. Ayrton, T. Mather und F. E. Smith[7]) mittels einer elektromagnetischen Stromwage ausgeführt worden.

Uber das absolute Potential der Kalomelnormalelektrode stehen sich in der Literatur zwei Ansichten gegenüber. Ostwald hatte

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 59, 17, 244. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2937; Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 578. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3308. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 52, 41. — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 582. — [6]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 60, 706. — [7]) Chem. Centralbl. 1908, I, S. 436; nach Proc. Roy. Soc. London 80, A, 12.

es zuerst mit Hilfe der Tropfelektrode zu + 0,56 Volt angegeben, und dieser Wert war wenigstens der Größenordnung nach mittels einer von Nernst angegebenen Methode von W. Palmaer bestätigt worden[1]). Billitzer dagegen hatte einen um etwa 0,7 Volt abweichenden Wert angegeben[2]). Palmaer teilt nun eine Reihe sehr sorgfältig angestellter Versuche mit[3]), die das früher erhaltene Resultat nur unwesentlich korrigieren. Eine Elektrode, die gegen eine Lösung das absolute Potential Null besitzt, wird nach Nernst folgendermaßen hergestellt: Quecksilber tropft in einem feinen Strahl durch die Lösung eines Mercurosalzes. Nur wenn der Lösungsdruck des Hg völlig gleich dem osmotischen Druck der Mercuroionen in der Lösung ist, ruft das fallende Hg in der Lösung keine Konzentrationsänderung hervor, die sowohl analytisch wie elektromotorisch nachgewiesen werden kann. Derartige Nulllösungen wurden durch systematisches Probieren gefunden, nämlich Lösungen von Quecksilber in Cyankalium und Schwefelwasserstoff, also in Lösungen mit sehr kleiner Mercurokonzentration. Das Potential einer Dezinormalelektrode gegen eine solche Nullösung beträgt + 0,5732 ± 0,0003 Volt bei 18°; das Vorzeichen besagt, daß sich das Quecksilber der Dezinormalelektrode positiv gegen die Lösung auflädt. Eine eingehende Kritik der Billitzerschen Versuche erweist in Übereinstimmung mit Goodwin und Sosman[4]), die dieselbe nachgeprüft hatten, deren mangelnde Beweiskraft.

Th. W. Richards und G. E. Behr bestimmen die elektromotorische Kraft des Eisens und seine verschiedenen Formen[5]). Der enorme Druck von 350000 kg/qcm und ein Zug, der ausreicht, das Eisen zu zerreißen, beeinflußen die elektromotorische Kraft des Fe gegen eine Ferrosulfatlösung nur unwesentlich. Dagegen wurde festgestellt, daß bei niedriger Temperatur reduziertes Eisen ein um etwa 0,02 Volt unedleres Potential besitzt als geschmolzenes Eisen, nämlich 0,73 Volt gegenüber 0,71 Volt gegen die Kalomelnormalelektrode. Beim Abschrecken des Eisens in Wasser wird Wasserstoff in einer aktiven Form aufgenommen, die das Potential des Eisens um 0,15 Volt nach der unedlen Seite verschiebt.

R. Abegg und A. C. Cumming versuchen das Potential des vierwertigen Bleies, d. h. die beim Übergang von metallischem Blei in vierwertige Plumbiionen gewinnbare Arbeit zu bestimmen[6]). Bleisuperoxyd wird in konzentrierter Salpetersäure gelöst und schätzungsweise angenommen, daß das entstehende Plumbinitrat vollständig dissoziiert ist. Aus der Nernstschen Formel berechnet

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 25, 265; 28, 257; 36, 664. — [2]) Ann. d. Phys. 11, 513; 13, 827. — [3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 59, 129. — [4]) Physical Review 21, 129, 1905; Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 281. — [5]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 58, 301. — [6]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 19.

sich dann das Normalpotential des vierwertigen Bleies zu etwa + 1,8 Volt gegen die Wasserstoffelektrode. Daraus wird das Normalpotential Plumbo—Plumbiionen zu 0,8 Volt berechnet[1]). Die gleichen Autoren geben ein Mittel an, um die zwischen zwei Lösungen bestehende Flüssigkeitskette zum Verschwinden zu bringen[2]), indem sie zwischen die Lösungen eine gesättigte Lösung von Ammoniumnitrat schalten, also die sehr konzentrierte Lösung eines Salzes, dessen Ionen die gleiche Beweglichkeit besitzen. Eine Methode, um dieses Diffusionspotential zweier verschieden konzentrierter Lösungen desselben Salzes zu bestimmen, wird von Cohen und Tombrock mitgeteilt[3]). Für die Berechnung von Flüssigkeitsketten aus zwei gleichkonzentrierten Lösungen zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion entwickelt und bestätigt P. Hendersen eine einfache Formel[4]).

Die Bestimmung von Oxydationspotentialen stößt häufig auf Schwierigkeiten, weil das zu untersuchende Oxydationsmittel zu träge ist und nicht rasch genug reagiert, um die Umkehrbarkeit des elektrolytischen Vorganges zu verbürgen. Diesem Übelstande kann man nach L. Loimaranta durch den Zusatz eines geeigneten Katalysators, z. B. von Jodionen, abhelfen[5]). Setzt man zu einem Gemisch von Arsensäure und arseniger Säure Jodionen, so werden diese bis zu einem Gleichgewicht zu Jod oxydiert und das sich einstellende Potential Jod—Jodionen muß im Gleichgewicht gleich dem Potential Arsensäure—Arsenigesäure sein, so daß auch das letztere der Messung zugänglich wird. Nach R. Luther darf man die mit Hilfe solcher Potentialvermittler erhaltenen Werte nur mit Vorsicht als richtigen Ausdruck für die Affinität des fraglichen Oxydationsvorganges ansprechen[6]). Derartige Potentialänderungen von Oxydationsmitteln durch den Zusatz von Katalysatoren werden von Luther als elektrochemische Aktivierungserscheinungen bezeichnet und beschrieben[7]).

Über die elektromotorische Kraft des Nickelsuperoxyd-Eisenakkumulators liegen eine Reihe von Abhandlungen vor, die sich im wesentlichen mit dem Reaktionsmechanismus der positiven Platte befassen. Auf ihre Einzelheiten kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden[8]).

Über Potentiale in nicht wässerigen Lösungen liegen im Berichtsjahre keine Messungen vor, die eine theoretische Deutung zulassen, da L. Kahlenberg und A. S. McDaniel bei ihren Ver-

---

[1]) Vgl. auch F. Dolezalek und K. Finckh, Zeitschr. f. anorg. Chem. 51, 320. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 17. — [3]) Ibid., S. 612. — [4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 59, 118. — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 33. — [6]) Ibid., S. 285. — [7]) Ibid., S. 437. — [8]) O. Faust, ibid., S. 161; F. Foerster, ibid., S. 414.

suchen über die Potentiale von Mangan- und Bleisuperoxyd in verschiedenen Lösungsmitteln [1]) ganz undefinierte Ionenkonzentrationen benutzt haben. Nach E. Abel [2]) ist die Frage nach der Abhängigkeit des elektrolytischen Lösungsdruckes vom Lösungsmittel eng mit der Frage nach dem spezifischen Ionenverteilungskoeffizienten verknüpft. Dem Resultat von Walden, welches die Existenz der letzteren auszuschließen scheint, kommt wahrscheinlich keine allgemeine Bedeutung zu.

Passivität.

Die alte Faradaysche Ansicht, daß die Passivität der Metalle durch die Bildung einer schützenden Schicht erklärt werden kann, wird im Berichtsjahre durch eine Anzahl von Arbeiten gestützt. F. Haber und W. Maitland zeigen [3]), daß man passives Eisen durch Kochen mit konzentrierter Natronlauge (11 n) aktivieren kann, da diese Lauge das schützende Eisenoxyd in analytisch nachweisbarer Menge auflöst. Schwammiges Eisen ist leichter aktiv zu erhalten als kompaktes, weil seine große Oberfläche nicht so leicht durch geringe Oxydmengen verdeckt werden kann. Daß Kupfer in Natronlauge passiv wird, wird von E. Müller beschrieben: auch hier ist der Eintritt der Passivität mit den Bedingungen zur Bildung eines schwerlöslichen Oxydes oder Hydroxydes verknüpft [4]). (Vgl. aber Kap. Anorgan. Chem., S. 69.)

A. Coehn und C. L. Jacobsen behandeln eingehend das elektrochemische Verhalten des Goldes und seine Passivität [5]). In reinen Goldchloridlösungen verhält sich eine Goldanode unangreifbar, sie wird erst beim Zusatz weiterer Cl-Ionen gelöst. Die Stromspannungskurve durchläuft ein Maximum, dann einen langen, nahezu horizontalen, sehr niedrigen Ast und steigt erst beim Chlorpotential stark an. Dieses Verhalten ist für passive Metalle typisch. Auch in Kaliumcyanidlösungen ist Gold unter Umständen passiv, doch nur, wenn das verwendete KCN nicht ganz rein ist, sondern geringe Mengen von NaCN enthält. Dieses Verhalten ist so empfindlich, daß es zum analytischen Nachweis von Na-Ionen dienen kann. Die Ursache ist die Schwerlöslichkeit des Natriumgoldcyanids, welches die Goldanode schützend umhüllt. Dementsprechend rufen auch $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen eine Passivierung des Au hervor, $Ca^{\cdot\cdot}$-Ione jedoch nicht. Auch H. L. Heathcote kommt nach einer eingehenden Erörterung älterer und eigener Versuche zu dem Resultat, daß die Passivität des Fe durch eine Oxydbildung erklärt werden kann, erwähnt

---

[1]) Chem. Centralbl. 1907, I, S. 220. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 305. — [3]) Ibid., S. 309. — [4]) Ibid., S. 133. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 55, 321.

jedoch ausdrücklich die Schwierigkeiten, die sich dieser Theorie entgegenstellen [1]).

Die entgegengesetzte Ansicht wird von W. J. Müller und J. Koenigsberger vertreten und durch sorgfältige Versuche gestützt [2]). Es wurde das Reflexionsvermögen von Eisenspiegeln bei anodischer und kathodischer Polarisation in den verschiedensten Lösungen und gleichzeitig ihr Potential gegen eine konstante Hilfselektrode gemessen. Niemals konnte beim Eintritt der Passivität eine Verschlechterung des Reflexionsvermögens beobachtet werden, wie sie die Bildung einer schützenden Schicht mit sich bringen würde. Es scheint daher bewiesen zu sein, daß Oxydbildung und Passivität nicht im Verhältnis von Ursache und Folge stehen. Ähnliche Resultate wurden auch mit anderen Metallen, z. B. Chrom, erhalten.

Eine Reihe sehr eingehender Versuche über die Ventilwirkung der Metalle verdanken wir G. Schultze [3]). An Aluminiumelektroden stellt sich in allen Lösungen, die an der Anode Sauerstoff entwickeln, bei konstanter Stromstärke nach einiger Zeit ein maximales Spannungsgefälle ein; dasselbe wird durch Ansäuren der Lösung und Temperaturerhöhung vermindert. Die Schicht, in der das Spannungsgefälle seinen Sitz hat, besteht aus einer festen und einer gasförmigen Haut. Der Widerstand der von der Elektrode losgelösten festen Haut ist gering; der Spannungsverlust kann daher nicht durch sie, sondern muß durch die Gasschicht bedingt sein. Ihre Kapazität und Dicke sind in allen Elektrolyten durch ein und dieselbe Funktion mit der angelegten Spannung verknüpft, in allen Lösungen wird also der anodische Spannungsverlust durch die gleiche Ursache, wahrscheinlich Sauerstoffentwickelung, hervorgerufen.

Bei Umkehrung des Stromes verschwindet die Haut nur sehr allmählich, da sie durch Adsorption sehr festgehalten wird; doch sinkt das Spannungsgefälle sehr rasch. Offenbar wird der Elektrizitätsübergang bei der kathodischen Polarisation durch die freien negativen Elektronen des Metalles, bei der anodischen dagegen durch die materiellen Anionen die Lösung bewirkt. Ähnlich wie Aluminium verhalten sich auch Tantal, Magnesium und andere Metalle.

Reststrom. Polarisation.

Elektrolysiert man verdünnte Schwefelsäure oder Natronlauge mit Spannungen unter 1,66 Volt, so entsteht nach G. Senter an

[1]) Journ. Chem. Soc. Ind. 26, 899. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 699; Physikal. Zeitschr. 7, 796. — [3]) Ann. d. Phys. (4) 21, 929; 22, 543; 24, 43.

Pt-Anoden ein lösliches Oxydationsmittel [1]), das Jodkalium oxydiert, aber nicht Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon ist; gleichzeitig lösen sich merkliche Mengen von Platin auf. Die Menge des gebildeten Stoffes ist viel geringer, als sich aus dem Faradayschen Gesetz berechnen läßt, seine Natur konnte noch nicht festgestellt werden.

Erich Brunner veröffentlicht in Fortsetzung früherer Arbeiten eine ausführliche Abhandlung über die kathodische und anodische Stromspannungskurve [2]) bei der Elektrolyse von Jod-Jodkaliumlösungen. An der Kathode ergibt sich die Polarisation als eine reine „Konzentrationspolarisation", die durch Verarmung und Nachdiffusion des Depolarisators vollkommen erklärt wird. An der Anode dagegen liegen die Verhältnisse nicht so einfach. Hier tritt noch ein sog. „scheinbarer Widerstand" auf, dessen Aufklärung noch nicht vollständig gelungen ist [3]).

R. Eucken behandelt den stationären Zustand zwischen polarisierten Wasserstoffelektroden theoretisch und experimentell [4]) und gelangt zu einer Fortentwickelung der Nernstschen Theorie, die durch seine Versuche bestätigt werden. Auf die Einzelheiten kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden; wichtig ist, daß es gelingt durch elektrische Messungen die Diffusionskoeffizienten einer Reihe schwacher organischer Säuren zu bestimmen.

G. Preuner bestimmte das Entladungspotential des Essigsäureanions in K-Acetatlösung nach einer neuen Methode [5]); das an einer blanken Platinanode entweichende Gas wird bei steigenden Spannungen analysiert. Als Kathode dient eine platinierte Wasserstoffelektrode. Unterhalb 2,5 Volt entweicht hauptsächlich Knallgas, oberhalb dieser Spannung aber beträchtliche Mengen von CO_2 und C_2H_6. Trägt man die Prozente $CO_2 + C_2H_6$ als Ordinaten, die Spannungen als Abszissen auf, so erhält man eine typische Zersetzungsspannungskurve, die bei 2,49 Volt einen scharfen Knickpunkt zeigt.

Auf die gleiche Weise bestimmen Preuner und E. B. Ludlam [6]) den Zersetzungspunkt des Propionsäureanions zu 2,58 Volt.

Photochemie.

Die photochemischen Reaktionen lassen sich in zwei Gruppen einteilen, nämlich in solche, bei denen das Licht eine Arbeit gegen die chemischen Kräfte leistet, und in solche, bei denen es nur beschleunigend wirkt, ohne das Gleichgewicht selbst zu verändern.

---

[1]) Trans. Faraday Soc. 2, 1. — [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 58, 1. — [3]) Vgl. hierüber auch F. Weigert, ibid. 60, 513; dieses Jahrb. XVI, S. 61 (1906). — [4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 59, 72. — [5]) Ibid., S. 670. — [6]) Ibid., S. 682.

Der Nachweis einer rein katalytischen Wirkung des Lichtes dürfte im allgemeinen schwer sein, weil die meisten photochemischen Reaktionen auch im Dunkeln praktisch vollständig verlaufen, wie z. B. die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. F. Weigert hat nun in der Bildung und Zersetzung des Phosgens eine Lichtreaktion gefunden, welche bei bequem erreichbaren Temperaturen, nämlich 450—500°, bis zu einem meßbaren Gleichgewichtszustand führt, der seinerseits durch Bestrahlung nicht im mindesten verändert wird[1]). Dagegen wird auch in der Nähe des Gleichgewichtes durch sichtbares und ultraviolettes Licht sowohl die Bildung wie die Zersetzung beschleunigt, die Wirkung des Lichtes ist also eine rein katalytische. Da von den beteiligten Reaktionsgasen nur das Chlor sichtbares Licht absorbiert, so muß das bestrahlte Chlor auch auf die Zersetzung des Phosgens eine reaktionsfördernde Wirkung ausüben. Weigert stellt daher die Hypothese auf, daß bei der Bestrahlung des Chlors in diesem „Kerne" entstehen, die ihrerseits die Zersetzung und Bildung des Phosgens katalytisch beschleunigen, und daß die tatsächlich beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne der Nernstschen Theorie durch die Diffusion der Reaktionsteilnehmer zu diesen Kernen hin bedingt wird. Diese beschleunigende Wirkung werden die Reaktionskerne auch auf andere, von selbst verlaufende Gasreaktionen, die an und für sich nicht lichtempfindlich sind, ausüben können, und seiner Hypothese folgend hat Weigert experimentell nachgewiesen, daß die Bildung zu Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff, die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff, die Bildung von Ammoniak und die Zersetzung des Ozons durch Licht bei Gegenwart von Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur beschleunigt werden. Auch in lichtempfindlichen flüssigen und festen Systemen entstehen bei Bestrahlung mit Licht derartige heterogene Reaktionskerne, die um so beständiger sind, je größer die Viskosität des Mediums ist.

Eine Verschiebung des Gleichgewichtes durch Licht ist von A. Coehn studiert worden[2]). Kurzwelliges ultraviolettes Licht beschleunigt schon bei 150° die Oxydation von Schwefeldioxyd zu Trioxyd, doch wurde auch bei lang dauernden Versuchen niemals eine völlige Oxydation beobachtet, vielmehr wurde aus dem stöchiometrischen Gemisch $2\,SO_2 + O_2$ nur 65 Proz. SO_3 gebildet. Dementsprechend konnte erwartet werden, daß Schwefeltrioxyd durch dasselbe kurzwellige Licht zerlegt wird, und diese Folgerung wurde durch den Versuch bestätigt.

Über die beschleunigende Wirkung des Lichtes auf die Oxydation von Jodwasserstoff durch Sauerstoff in wässeriger Lösung

---

[1]) Ann. d. Phys. **24**, 55, 243. — [2]) Nachr. d. Ges. d. Wissensch. Göttingen 1907, S. 271; Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 545.

liegt eine Abhandlung von J. Plotnikow vor[1]. Gemeinsame Lösungen von Jodkalium, Sauerstoff und Salzsäure wurden im Dunkeln wie im Licht einer Uviollampe nach bestimmten Zeitabschnitten titriert und so der Reaktionsmechanismus verfolgt. Bei großem Überschuß von KJ und HCl verläuft die Reaktion in beiden Fällen für O_2 nach der ersten Ordnung. Photochemische Induktion oder Nachwirkung treten nicht auf. Die chemische Wirksamkeit beschränkt sich auf ein kleines Spektralgebiet im Blauen. Das Vorschalten der Reaktionsteilnehmer oder ihrer Gemenge als Lichtfilter übt keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit aus; die chemische Aktivierung muß daher an eine sehr geringe, kaum wahrnehmbare Absorption geknüpft sein. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ändert sich proportional der Lichtintensität, der Temperaturkoeffizient ist im Dunkeln bedeutend größer als im Licht. Der Zusatz von absorbierenden Stoffen zur Lösung wirkt teils beschleunigend, teils hemmend.

Bei der Einwirkung von violettem und ultraviolettem Licht auf eine Lösung von rhombischem Schwefel in Schwefelkohlenstoff, wird nach G. A. Rankin amorpher Schwefel ausgefällt[2]. Mit wachsender Konzentration nimmt die zur Fällung notwendige Lichtintensität ab. Im Licht ist also amorpher Schwefel beständiger als rhombischer.

Herm. Thiele hat eine Reihe von Versuchen angestellt, die die beschleunigende Wirkung des ultravioletten Lichtes auf chemische Reaktionen zeigen[3], nämlich auf die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei Belichtung von Wasser (offenbar in Gegenwart von Sauerstoff), die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und Ameisensäure, die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff, von Kohlenoxyd und Sauerstoff, den Deaconprozeß und andere. Mit Ausnahme der erstgenannten Reaktion, scheint es sich nur um Beschleunigungen zu handeln. Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd aus Wasser erfordert jedoch eine Arbeitsleistung gegen die chemischen Kräfte. (Ref.)

Der hemmende Einfluß von Sauerstoff auf gewisse photochemische Prozesse ist von A. Jodlbauer eingehend studiert worden[4], und zwar bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Ammoniumoxalat (Edersche Lösung) und der Zersetzung von Ferrioxalat. Sättigung der Ederschen Lösung mit Sauerstoff vermindert die Reaktionsgeschwindigkeit auf den 80. Teil, obwohl der Reaktionsmechanismus der gleiche bleibt. Aus Ferrioxalat entsteht bei Gegenwart von O_2 ein in Wasser lösliches Zwischen-

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 58, 214. — [2]) Journ. Phys. Chem. 11, 1. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4914. — [4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 59, 513.

produkt, welches bei seiner Abwesenheit nicht auftritt. Die Ursache der Hemmung ist noch nicht festgestellt; jedenfalls ist bei Benutzung der Ederschen Lösung zu photometrischen Zwecken für die Abwesenheit von Sauerstoff zu sorgen.

M. Trautz hat eine Reihe von Arbeiten über Photochemie und Luminescenz veröffentlicht[1]). Er macht besonders darauf aufmerksam, daß auch photochemische Verzögerungen auftreten können, und daß ein und dieselbe Reaktion durch die eine Strahlenart beschleunigt und durch eine andere gehemmt werden kann. Auch die Temperatur ist von großem Einfluß. So wird z. B. die Oxydation von Natriumsulfidlösung durch Sauerstoff bei 15° durch rotes Licht beschleunigt, bei 25° durch dasselbe Licht verzögert.

Wilder D. Bancroft hebt hervor, daß das Licht bei solchen Reaktionen, bei denen es das Gleichgewicht verschiebt, einen neuen Freiheitsgrad darstellt, und daher die Phasenregel für solche lichtempfindlichen Systeme modifiziert werden muß[2]).

A. Byk hat die Absorption organischer komplexer Kupferlösungen im Violett und Ultraviolett eingehend untersucht und die Gesetze der organischen Farbchemie an ihnen bestätigt gefunden[3]). R. Marc hat seine Arbeiten über das Verhalten des Selens gegen Licht und Temperatur fortgesetzt[4]). Es werden die früher entwickelten Anschauungen bestätigt und insbesondere nachgewiesen, daß die Lichtempfindlichkeit eine Eigenschaft des reinen Selens und nicht an die Gegenwart irgend welcher Verunreinigungen geknüpft ist. Auch die umgebende Atmosphäre übt keinen Einfluß aus. Die Lichtwirkung besteht in einer Verschiebung des Dunkelgleichgewichtes der allotropen Formen in der gleichen Richtung, wie sie durch Erwärmung hervorgerufen wird. Wahrscheinlich findet diese Umwandlung nur in sehr dünnen Schichten an der Oberfläche statt. Die nach dem Innern diffundierenden umgewandelten Teilchen werden dort wieder in die im Dunkeln beständige Form umgesetzt.

Uber die Statik und Dynamik von reversiblen und irreversiblen Lichtreaktionen und über durch Licht erzeugte galvanische Ketten liegt eine Reihe von Abhandlungen Meyer Wildermans vor[5]). Wird z. B. eine Kombination

Silber Silbernitratlösung/Silber oder
Silber/Silberchlorid/Silber

derart mit sichtbarem oder ultraviolettem Licht bestrahlt, daß die eine Elektrode beleuchtet wird, während die andere im Dunkeln

---

[1]) Physikal. Zeitschr. 7, 899; Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 550. — [2]) Journ. of Phys. Chem. 10, 721. — [3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 61. 1. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 53, 298; vgl. dieses Jahrb. XVI, S. 68 (1906). — [5]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 59, 553, 783; 60, 70.



bleibt, so entsteht ein Strom, der an einem empfindlichen Galvanometer gemessen wird. Sorgfältige Versuche beweisen, daß die entstehende E.M.K., deren Größe je nach den Umständen zwischen ein $^1/_{1000}$ und $^1/_{100000}$ Volt schwankt, nicht durch die strahlende Wärme, sondern durch eine spezifische Lichtwirkung hervorgerufen wird. Nach Ablauf einer Induktionsperiode ist der Strom der Lichtintensität proportional, nach Aufhören der Beleuchtung nimmt er allmählich ab. Der Verfasser nimmt an, daß der Lösungsdruck der Silberelektrode verändert wird. Da die bestrahlte Elektrode sich negativ auflädt, so tritt eine Erhöhung des Lösungsdruckes ein. Für bestrahlte Systeme gelten dann ganz dieselben Gesetze der chemischen Statik und Dynamik wie für dunkle, was der Verfasser bereits früher ausgeführt hat[1]).

Dem Referenten scheint die theoretische Erklärung des Lichtstromes nicht richtig zu sein. Da bekanntlich Silbersalze durch Licht reduziert werden, so wird das Potential des Silbers durch die Bestrahlung scheinbar nach der edlen Seite hin verschoben. Eine Beeinflussung der Elektrode durch Licht müßte daher eine der beobachteten entgegengesetzte E.M.K. hervorrufen. Wahrscheinlich tritt bei der Bestrahlung eine Reduktion des Silbersalzes in der Nähe der Elektrode ein. Das hierbei freigemachte Anion (z. B. Chlor) greift die Elektrode an und verursacht ihre Auflösung unter gleichzeitiger Stromlieferung. Der stationäre Strom, den Wilderman gemessen, wäre dann als Begleiterscheinung der Dunkelreaktion aufzufassen.

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **41**, 87; **42**, 257.

Anorganische Chemie.

Von

K. A. Hofmann.

I. Biographischer Teil.

Von den im Berichtsjahre verstorbenen Chemikern seien hier folgende namhaft gemacht:

Dmitrij Mendelejeff, Professor in Petersburg, starb am 2. Februar hierselbst im Alter von 72 Jahren. Sein Periodisches System, das er 1871 in den Annalen der Chemie und Pharmazie mit der Abhandlung „Über die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente" niederlegte, wird ihn unvergessen machen.

Henri Moissan, Professor an der Universität Paris und Mitglied der französischen Akademie und seit 1891 des Institut de France, Inhaber des Nobelpreises und anderer hoher Auszeichnungen, starb am 20. Februar 1907. 1852 in Paris geboren, war er als Chemiker anfangs im Laboratorium für Bodenkultur tätig. Vom Jahre 1879 an datieren seine Arbeiten auf anorganischem Gebiete. 1884 begann er seine Untersuchungen über Fluor und Fluorverbindungen, die ihn 1888 als ersten das Fluor isolieren ließen. — Mit Hilfe des elektrischen Ofens, mit dem er 1892 die Chemie beschenkte, gelang ihm der bestimmte Beweis, daß der Kohlenstoff sich beim Kristallisieren unter Druck zum Teil in Form von Diamant ausscheidet. Diesen hervorragendsten Entdeckungen reihen sich zahlreiche interessante Arbeiten über die Hydrüre der Alkali- und Erdalkalimetalle, über Metallcarbide, ferner über die Destillation schwer flüchtiger Elemente an.

Marcellin Berthelot, Sénateur et Membre de l'Académie française, verschied am 18. März, $79^1/_2$ Jahre alt. Die verschiedensten Disziplinen der Chemie danken ihm

bahnbrechende Arbeiten. Seine Untersuchungen über die chemischen Gleichgewichte, speziell die Esterbildung und über Explosivstoffe, ferner die Ausbildung der thermochemischen Methoden haben der allgemeinen und physikalischen Chemie neue Grundlagen geschaffen und dadurch auch die anorganische Chemie weitgehend gefördert.

Robert Otto, Professor an der Technischen Hochschule in Braunschweig, förderte durch seine Experimentaluntersuchungen wesentlich die Kenntnis der schwefelhaltigen aromatischen Verbindungen. Seit 1865 war er Mitarbeiter und Vollender der 4. Auflage von Graham-Ottos Lehrbuch der Chemie.

II. Literatur.

Von den in diesem Jahre erschienenen Werken auf dem Gebiete der anorganischen Chemie seien dem Interesse der Fachgenossen empfohlen:

Cohen, E.: Das Lachgas; eine chemisch-kulturhistorische Studie. Leipzig.

Erdmann, E.: Die Chemie der Kalisalze. Berlin.

Scholtz, M.: Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Zinns, Siliciums und Stickstoffs. Stuttgart.

Handbuch der anorganischen Chemie in 4 Bänden, herausgegeben von Abegg. Bd. III, Abt. 3.

Gmelin-Kraut: Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von C. Friedheim. 1. Bd., 1. Abt. Heidelberg.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik. Herausgegeben von J. Stark. Bd. 3. Leipzig.

Rutherford, E.: Radioaktive Umwandlungen, übersetzt von M. Levin. Braunschweig.

Zur Erklärung der radioaktiven Vorgänge hat Rutherford die Annahme eines Atomzerfalls gemacht. Wenn auch unsere bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiete der Molekülchemie im Widerspruch damit stehen, daß Gebilde unter ungeheurer Energieentwickelung nur sehr langsam zerfallen könnten, z. B. soll das Radium binnen rund 500 Jahren zur Hälfte zerlegt sein unter Austritt von mehreren Millionen Kalorien, so ist doch besonders von seiten der Physiker die Hypothese von Rutherford sehr beifällig aufgenommen worden. Auch hat das chemische Studium der zeitlichen Aufeinanderfolge von radioaktiven Abkömmlingen des Urans bisher nur Bestätigung erbracht.

Treadwell: Lehrbuch der analytischen Chemie. Berlin.

Autenrieth, W.: Qualitative chemische Analyse, Maßanalyse, Gewichtsanalyse. Tübingen.

Fichter, F.: Anleitung zum Studium der chemischen Reaktionen und der qualitativen Analyse. Basel.

Gutbier, A. und Birckenbach, L.: Praktische Anleitung zur Gewichtsanalyse. Erlangen.

Lockemann, G.: Einführung in die analytische Chemie mit Berücksichtigung der offizinellen Präparate. Ein Leitfaden für das chemische Praktikum. Heidelberg.

Grossmann, H. und Schück, B.: Neue analytische Trennungsmethoden des Nickels vom Kobalt, Zink und Eisen. Kattowitz.

Plattner, C. F.: Probierkunst mit dem Lötrohre. Eine selbständige Anleitung zu qualitativen und quantitativen Lötrohruntersuchungen. Leipzig.

Landauer, J.: Die Lötrohranalyse. Anleitung zur qualitativen chemischen Untersuchung auf trockenem Wege. Berlin.

III. Allgemeine Eigenschaften der Elemente.

Atomgewichte. Der Bericht[1]) der internationalen Atomgewichtskommission gibt folgende Werte an:

Stickstoff	= 14,037	Indium	= 114,90
Silber	= 107,930	Tellur	= 127,64
Schwefel	= 32,113	Neodym	= 144,08
Kalium	= 39,114	Dysprosium	= 162,53
Mangan	= 54,957	Radium	= 226,45
Kobalt	= 59,00		

H. B. Baker und A. H. Bennett bestimmten aus einer großen Anzahl Analysen von TeO_2 und $TeBr_4$ des auf mannigfaltigste Weise von etwaigen Beimengungen gereinigten Tellurs das Atomgewicht desselben zu 127,60[2]).

W. Markwald[3]) dagegen findet für das Atomgewicht des Tellurs („Erhitzen von Tellursäure im elektrischen Ofen und Wägen als TeO_2") den Wert 126,85. Jod = 126,97.

Aus der Analyse von reinem Indiumbromid bestimmte F. C. Mathers[4]) das Atomgewicht In = 114,86; Thiel hatte früher[5]) 114,81 und 115,05 gefunden.

Nach Dampfdichtebestimmungen von H. von Wartenberg[6]) bei Temperaturen bis zu 2100° erhöht sich die Zahl der als einatomig befundenen Metalldämpfe auf 6, Zn, Cd, Hg, Ag, Pb und Tl. Folgende Siedepunkte sind durch die Untersuchung gefunden worden: Tl 1280°; Pb 1580°; Sn, Au, Cu, Mg, Al $>$ 2200°; Ag 2050 bis 2100°.

IV. Fortschritte in der Chemie der Elemente.

Bestandteile der Luft, Edelgase, radioaktive Stoffe. Die feste Luft hat H. Erdmann[7]) genauer untersucht und für ihre Komponenten in absoluten Temperaturen die folgenden Schmelz- F und Siedepunkte K bei 760° ermittelt. Xenon F = 133, K = 164; Krypton F = 104, K = 121; Argon F = 85, K = 87; Stickstoff F = 60, K = 78; Sauerstoff F unter 40, K = 91; Neon F = 20,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 41, 1 (1908). — [2]) Proc. Chem. Soc. 23, 240—241. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4730—4738. — [4]) Ibid. 40, 1220 (1907). — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 40, 280 (1904). — [6]) Ibid. 56, 320—336. — [7]) Chem.-Ztg. 30, 1075 (1906).

K = 30; Wasserstoff F = 16, K = 20. Da der Stickstoff wesentlich höher schmilzt als der Sauerstoff, so scheidet er sich in Kristallen aus, wenn die im Kühlapparat des Vf. gesammelte flüssige Luft bei 10 mm Druck expandiert wird.

Eine hübsche Methode zum Nachweis minimaler Heliummengen, eventuell auch von Teilchen, wie sie in den α-Strahlen auftreten, hat J. Dewar[1]) gefunden. An ein Radiometer wird eine mit Holzkohle gefüllte Glaskugel angeschmolzen, die von außen durch flüssige Luft oder flüssigen Wasserstoff gekühlt werden kann. Geschieht dies, so steht die Lichtmühle still trotz intensiver Bestrahlung mit Bogenlicht, weil alle gewöhnlichen Gase, auch Wasserstoff, absorbiert werden. Wird aber in dem Radiometer ein Röhrchen mit Radiumsalz angeschmolzen, so genügt die von diesem entwickelte Heliummenge, um nach einigen Tagen die Tätigkeit des Radiometers trotz Kühlung zu ermöglichen, weil Helium nicht kondensiert werden kann. Torerde wirkt ebenso wie das Radiumpräparat.

Das Atomgewicht des Radiums wurde von Skl. Curie[2]) mit 0,4 g reinstem Radiumchlorid durch Bestimmung des Chlorgehaltes zu 226,18 neu ermittelt, wobei Chlor = 35,4 gesetzt war.

Die mittlere Lebensdauer des Radiums beurteilen A. Th. Cameron[3]) und W. Ramsay aus der vom Radiumsalz entwickelten Emanation zu 236 Jahren. Durchschnittlich liefern 87,7 mg Radiummetall als Bromid und Sulfat binnen 3,86 Tagen etwa 0,3 mm^3 Emanation, deren Volumen in einer Stunde um 50 Proz. abnimmt, dann aber sich langsam vermindert und nach einigen Tagen fast gleich schnell wie die Aktivität zurückgeht.

Über den Zerfall von Radium A, B und C hat H. W. Schmidt[4]) berichtet.

Die Aktivität des Radiums und seiner Deszendenten ist unabhängig von der Temperatur. Dies bestätigte neuerdings H. L. Bronson[5]) an einem in Quarz eingeschmolzenen Radiumsalz, indem er bei 1600° und bei —187° die gleiche γ-Strahlung beobachtete.

Weder die Temperatur der flüssigen Luft noch die helle Rotglut veränderten die Zerfallsgeschwindigkeit der Radiumemanation. So zeigte nach W. Makower und S. Russ[6]) die in einem Quarzrohr auf 1100° erhitzte Emanation die gleiche Halbierungsdauer ihres Bestandes von 3,88 Tagen wie bei gewöhnlicher Temperatur. Nur die auf einem Platindraht kondensierten ferneren Zerfallsprodukte RaB und RaC ließen bei 1100° einen beschleunigten Abfall erkennen.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. London 79, Ser. A, p. 529. — [2]) Compt. rend. 145, 422. — [3]) Proc. Chem. Soc. 23, 178. — [4]) Ann. d. Phys. [4] 21, 609. — [5]) Proc. Roy. Soc. London 78, Ser. A, p. 494. — [6]) Ibid. 79, Ser. A., p. 158.

Die γ-Strahlung des Radiums, also die durchdringende Fernwirkung des Selbstzerfalls konnte nach A. S. Eve und Frank S. Adams[1]) durch einen Druck von 3000 Atm. pro Quadratcentimeter nicht verändert werden, woraus folgt, daß in den diesem Druck entsprechenden Tiefen von 80 km unter der Erdoberfläche das Radium genau so viel Energie, d. h. auch Wärme entwickelt wie an der Oberfläche. Wäre nun das Radium gleichmäßig in der Erde verteilt, so müßte die Temperatur nach dem Erdinnern zu viel schneller wachsen, als es der Fall ist. Es kann also Radium in tieferen Erdschichten nur in geringeren Mengen vorkommen als in der Oberfläche.

Die chemischen Reaktionen von Radiumemanation mit Lösungen von Kupfernitrat und Bleinitrat in Wasser wurden erneut von A. Th. Cameron[2]) und Sir William Ramsay untersucht und die früheren Funde bestätigt. Es steht danach fest, daß die Emanation für sich allein Helium liefert, in Gegenwart von reinem Wasser aber Neon, in Kupfernitratlösung Argon. Aus dem Kupfer wird Lithium, vielleicht auch Natrium gebildet, aus Blei vielleicht Eisen. Sicher sind die bei dem Zerfall der Emanation auftretenden Teilchen der α-Strahlen nicht Heliumatome, wie Rutherford meinte. Ihr Stoß soll durch Atomzertrümmerung die genannten Produkte abspalten.

In der Deszendenzreihe Uran-Radium steht nach B. B. Boltwood[3]) zwischen beiden das Aktinium. Er konnte an einem aus Carnotit durch Oxalatfällung erhaltenen Präparat das Anwachsen von Radiumemanation feststellen.

Ionium nennt B. B. Boltwood[4]) ein hypothetisches Element, das er durch Oxalsäurefällung aus Carnotit erhalten und durch Thiosulfat von Aktinium getrennt hat. Auch in der Pechblende findet sich dieser Stoff, dessen Aktivität sich in der Aussendung von sehr leicht absorbierbaren α-Strahlen äußert (Wirkungsbereich in Luft kleiner als 3 cm) und der nach längerem Aufbewahren Radium entwickelt.

Im Einklang mit der Beobachtung von Boltwood, daß dem zwischen dem Uran und Radium stehenden Stoff, der gesuchten Muttersubstanz des Radiums, die Reaktionen des Thoriums zukommen, steht die von Otto Hahn, daß Thoriumpräparate aus Monazitsand um so mehr Radium enthielten, je älter sie waren. Aus dem Alter der Thorpräparate und ihrem Radiumgehalt konnte die Halbperiode der Bildungs- bzw. Zerfallskonstante des Radiums auf 3000 Jahre geschätzt werden.

---

[1]) Nature 76, 269. — [2]) Proc. Chem. Soc. 23, 217. — [3]) Physikal. Zeitschr. 7, 915. — [4]) Amer. Journ. Science [4] 24, 370.



Von den Zerfallsprodukten des Thoriums werden nach O. Hahn[1]) folgende Strahlen ausgesendet: Thorium-α-Strahlen/Mesothorium-β/Radiothorium-α/Thorium-Xα/Emanation-α/Thorium A langsame-β/Thorium B und C sowohl α- als β- und γ-Strahlen.

Rutherford[2]) ergänzt die Anschauung von Boltwood, der zufolge das Aktinium das Zwischenprodukt zwischen dem Uran und dem Radium sei. Bei der Prüfung mehrerer Aktiniumpräparate und Lösungen zeigte sich zwar ein Anwachsen des Radiumgehaltes mit konstanter Geschwindigkeit, doch erwies sich dieses als abhängig von der Herstellungsart des Aktiniumpräparates. Nicht das Aktinium selbst, sondern ein diesem beigemengter Stoff ist als die Muttersubstanz des Radiums anzusehen.

Zwischen dem Aktinium und Aktinium X tritt nach O. Hahn[3]) das Radioaktinium mit einer Halbierungskonstanten = 19,5 Tagen auf. Bei seiner Verwandlung in Aktinium B und Aktinium X werden nur α-Strahlen ausgesendet.

Aktinium A verflüchtigt sich nach M. Levin[4]) von 400° an und verdampft bei 750° binnen 10 Minuten vollständig. Bei der Elektrolyse werden Aktinium A und B vor dem X abgeschieden, und zwar bei der Spannung, die eben Wasser zersetzt.

Aus Aktiniumlösungen fällte F. Giesel[5]) durch Sulfate das Radioaktinium, das wohl zur Gruppe der alkalischen Erden gehört. Bei mehrjährigem Aufbewahren entwickelt Aktinium nachweisbare Mengen Helium.

Aus dem konstanten Mengenverhältnis, in dem Blei und Uran in primären Mineralien vorkommen, schließt B. B. Boltwood[6]), daß als endgültiges Zerfallsprodukt des Urans das Blei anzunehmen sei. Nach der Gleichung Uran (238,5) = Blei (206,9) + 8 Helium (31,6) müßte auch der Gehalt an Helium zur Menge von Uran und Blei in bestimmtem Verhältnis stehen, was auch zutrifft, so daß Boltwood das Helium neben dem Blei als Uranabkömmling ansieht. Das Alter der Uranmineralien dürfte zwischen 1000 und 2000 Millionen Jahren liegen.

In Übereinstimmung mit Rutherford und Stefan Meyer erblicken K. A. Hofmann[7]) und V. Wölfl im Radioblei einen sich umwandelnden Stoff (RaD), der nacheinander in RaEβ-strahlend und RaFα-strahlend übergeht. Diese Glieder gehören der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Elementgruppe an und zeigen Ähnlichkeit mit Blei, Wismut und Tellur.

Aus der Messung der α-Strahlung berechnen Stefan Meyer und E. v. Schweidler[8]) für RaD, also den bleiähnlichen, Aktivität

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3304. — [2]) Phil. Mag. 14, 733—749. — [3]) Phys. Zeitschr. 7, 866. — [4]) Ibid., S. 812. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3011. — [6]) Amer. Journ. Science, Silliman [4] 23, 77. — [7]) Berichte 40, 2425. — [8]) Physikal. Zeitschr. 8, 457.



(nämlich RaE und RaF) erzeugenden Körper die Halbierungskonstante von 11,9 Jahren, während aus der β-Strahlung dieser Wert zu 35,7 Jahren folgt.

Im gewöhnlichen Handelsblei sind von H. Geitel[1]) Spuren von RaF (Polonium) gefunden worden, die auf eine Beimengung an Radium D (Radioblei) hinweisen, das im Laufe von vielen Jahren allmählich unter RaF-Bildung zerfällt.

Durch Bestrahlung mit Radiumbromid konnte F. Bordas[2]) Saphire rot, violett, blau, grün, gelb, braun, farblose Korunde gelb, schwach gefärbte Topase und Rubine intensiver färben. Erklärte man bisher die verschiedenen Färbungen von Korund, Saphir usw. von Spuren von Mn, Fe, Cr, Ti herrührend, so scheint demnach nicht ausgeschlossen, daß bei der natürlichen Bildung der Edelsteine die Radioaktivität eine Rolle spielte.

Ähnliche Versuche wurden von Daniel Berthelot[3]) ausgeführt mit folgendem Resultat: Farblose Quarzkristalle, ebenso farbloser Flußspat aus den Pyrenäen blieben bei 11,5 monatlicher Bestrahlung farblos, weil sie frei von färbbarer anorganischer oder organischer Materie sind. Durch Glühen entfärbter Amethyst aus Uruguay und Flußspat von Weasdale nahmen unter der Einwirkung der Radiumstrahlen ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Die grüne Farbe von Smaragd aus Tirol, die von färbenden Kohlenwasserstoffen herrührt und beim Erhitzen zerstört wird, kehrt durch Bestrahlung nicht zurück. Kaliumsulfat dagegen, das durch Spuren organischer Materie verunreinigt ist, färbt sich grün. Die Färbung der Kristalle durch Radiumbestrahlung scheint demnach kaum darauf zu beruhen, daß Ionen entladen werden und Metall in sehr feiner Verteilung niedergeschlagen wird.

Die Radioaktivität der Alkalimetalle ist von N. R. Campbell[4]) und A. Wood jetzt sicher nachgewiesen worden. Das Kaliumsulfat z. B. sendet unabhängig von seiner Herkunft durchdringende, im elektrischen Felde normal ablenkbare β-Strahlen aus, deren Intensität die von gewöhnlichem Blei um das Achtfache übertrifft. Freilich ist die Aktivität im Vergleich mit Uran sehr gering, so daß z. B. die Einwirkung auf die photographische Platte erst nach acht Wochen deutlich wird, aber sie ist doch für Kaliumsalze und in ähnlichem Maße auch für Rubidiumsalze charakteristisch im Hinblick auf die fast wirkungslosen Verbindungen der anderen Alkalimetalle.

Halogene. Die Molekulargröße des Jods ermittelte E. Beckmann[5]) mit seinen Schülern in Phenol (rotviolett), Benzil (rot),

---

[1]) Physikal. Zeitschr. 8, 776. — [2]) Compt. rend. 145, 710 u. 800. — [3]) Ibid., S. 818. — [4]) Proc. Cambridge Phil. Soc. 14, 15 u. 211. — [5]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 58, 543.

Thymol (rotbraun), Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform (rotviolett), Essigester und Methylal (braun), Benzol (rot) stets zu $J_2 = 254$. Auch das Verhältnis der Konzentration von Jod im Dampf und in der Lösung war von der Farbe der Lösung unabhängig.

V. Kurbatow[1]) hat gefunden, daß Jod in zwei Kristallformen auftritt: der gewöhnlichen rhombischen und einer monoklinen. Die dendritenartigen Kristalle dieser neuen Form bilden sich während der Kristallisation bei niederer Temperatur, bei rascher Verdampfung des Lösungsmittels, bei der Sublimation auf Oberflächen, deren Temperatur unter 46 bis 47° liegt.

Nach C. Fredenhagen[2]) liefert Joddampf, in einem Quarzrohr auf 1250° erhitzt, ein vollkommen kontinuierliches Spektrum, weil im Gase Temperaturgleichgewicht herrscht. Wird dieses gestört, so erhält man ein deutliches Bandenspektrum, dessen Stärke von den vorhandenen Temperaturdifferenzen abhängt. Man kann schließen, daß Absorptions- und Emissionsbanden dann auftreten, wenn Jodmoleküle zerfallen bzw. durch Vereinigung freier Atome wieder gebildet werden.

Weder Jodlösungen noch Jodidlösungen zeigen ein charakteristisches Absorptionsspektrum, während die gleichzeitige Anwesenheit von Jod und Jodid nach Ch. K. Tinkler[3]) starke Absorption mit zwei Absorptionsbändern hervorbringt, und zwar unabhängig von der Natur des metallischen Kations. Das Anion J_3 dürfte die Ursache dieser Färbung sein, dessen Bildung noch in $^1/_{1000}$ n-Jodlösungen in Gegenwart von 0,5 Proz. KJ fast vollkommen ist.

Sauerstoffgruppe. Einen vortrefflichen Apparat zur Gewinnung von Ozon hat C. Harries[4]) beschrieben. Bei Hintereinanderschaltung mehrerer Berthelotröhren und einer Durchgangsgeschwindigkeit des Sauerstoffs von 0,5 Liter in der Minute wurden 10 Proz. Ozon erhalten und bei 0,2 bis 0,25 Liter pro Minute sogar 13 Proz. Ozon.

Die zur Darstellung von Ozon durch Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure günstigen Bedingungen ermittelten Franz Fischer[5]) und K. Massenez.

Die thermische Bildung von Ozon aus Sauerstoff steigt nach F. Fischer[6]) und H. Marx mit der Temperatur. Die höchste bisher erreichte Ozonkonzentration beträgt bei 1930° = 0,126 Proz. des Sauerstoffgewichtes. Ist die Luft feucht, so bildet sich zunehmend Hydroperoxyd und bei geringer Gasgeschwindigkeit viel Stickoxyd.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 56, 230—232. — [2]) Physikal. Zeitschr. 8, 89. — [3]) Proc. Chem. Soc. 23, 137. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3667. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 52, 202 und 229. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3631 und 40, 443.

Das Absorptionsspektrum von gasförmigem Ozon bestimmten E. Ladenburg[1]) und E. Lehmann. Außer den bekannten Streifen wurde eine starke Absorption im Rot nachgewiesen, und im Ultraviolett fanden sich zwölf Streifen. Die Dichte ist für hochprozentiges Gas 1,774 statt 1,661 für O_3.

Die Einwirkung von Ozon auf metallisches Silber und Quecksilber untersuchten W. Manchot[2]) und W. Kampschulte. Ganz reines blankes Silber wird bei erhöhter Temperatur stärker geschwärzt: das Optimum liegt bei 240°, wo Ozon momentan stahlblaue Färbung mit violetten Rändern hervorruft. Vorhergehende Behandlung des Silbers mit Salpeter- oder Schwefelsäure macht das Metall schon in der Kälte empfindlich. Quecksilber reagiert mit Ozon bei 170° unter Bildung von dicken, braunen Dämpfen und stahlblauer Färbung der Oberfläche.

Von den allotropen Sorten des gefällten Schwefels ist nach W. Spring[3]) der aus Alkalipolysulfiden oder Schwefelwasserstoff freigemachte Schwefel nicht hydratisiert. Nur die Feinheit der Teilchen bedingt die Beständigkeit der Schwefelmilch. Der gefällte Schwefel ist in Schwefelkohlenstoff bis auf 3 Proz. löslich, hat das gleiche spezifische Gewicht wie der rhombische, aber eine größere Wärmekapazität, er geht langsam in der Kälte, rasch in der Wärme in den rhombischen über, ohne daß ein Umwandlungspunkt auftritt.

Im geschmolzenen Schwefel nehmen A. Smith[4]) und C. M. Carson zwei Formen an, nämlich eine hellgelbe, leichtflüssige $S\lambda$ und eine braune zähe $S\mu$. Die Geschwindigkeit der Umwandlung $S\lambda \rightleftarrows S\mu$ wird wesentlich beeinflußt durch verschiedene Katalysatoren, z. B. wirkt SO_2 verzögernd auf die beim Sinken der Temperatur eintretende Verschiebung von $S\mu$ nach $S\lambda$. Jod begünstigt die Existenz von $S\mu$. Der von anderen Forschern angenommene Umwandlungspunkt bei 160° ist nicht vorhanden, der Gehalt an $S\mu$ ändert sich in der Nähe von 160° völlig stetig.

Hippolyte Gruener[5]) bestimmte den Dampfdruck des S zwischen 20° und 120° durch Uberleiten einer bekannten Menge eines trockenen, inerten Gases über den auf die gewünschte Temperatur erhitzten S und Sammeln des verflüchtigten S an den Wänden eines kalten Rohres. Der Dampfdruck steigt von 0,000005 mm bei 20° auf 0,0339 mm bei 120°; für 100° ergibt sich nach dieser Methode, wie durch direkte Verdampfung mit H_2O der gleiche Wert 0,007 mm.

Zur Entscheidung, ob die Destillation des S mit den H_2O-Dämpfen eine wirkliche Verdampfung sei oder ob man dieselbe

[1]) Ann. d. Phys. [4] 21, 305. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2891. — [3]) Rec. trav. chim. 26, 357. — [4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 57, 685. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 56, 145—152.

auf eine Reaktion des S mit dem Wasser im Sinne der Gleichung $2H_2O + S_2 = 2H_2S + SO_2$ und eine sekundäre Wiedervereinigung dieser Gase zurückzuführen habe, bestimmte Otto Ruff[1]) und Hugo Graf den Dampfdruck des S zwischen 78 und 210° auf dynamischem Wege. Aus den fast identischen Partialdrucken des S in CO_2 und Wasserdampf von etwa 115° ab ergibt sich, daß eine Reaktion zwischen S und H_2O-Dampf zu irgend erheblichem Grade ausgeschlossen ist.

In seiner vierten und fünften Mitteilung über das Verhalten von Selen gegen Licht und Temperatur zeigt R. Marc[2]), daß amorphes Selen beim Erhitzen zunächst in die nicht leitende kristalline Form A (hellgraue gleichmäßig runde Körnchen) übergeht, die sich bei 200° in die leitende Form B (längliche Kriställchen) umwandelt. Kühlt man schnell ab, so bleibt B zunächst auch bei gewöhnlicher Temperatur erhalten und damit das Selen leitfähig, allmählich aber bildet sich unter Verminderung der Leitfähigkeit die Form A zurück. Dieser Vorgang kann durch Zusatz von etwas Silber sehr beschleunigt werden. Das Gleichgewicht: $Se_B \rightleftarrows Se_A$ ist im Dunkeln und bei Zimmertemperatur auf der Seite von A und wird durch Belichtung wie durch Erwärmung auf die Seite von B verschoben. Da die Lichtwirkung nur auf die obersten Schichten sich erstreckt und eine Diffusion der Teilchen von B in das Innere stattfindet, muß für lichtempfindliche Selenzellen das Material möglichst dünn ausgebreitet sein.

Für die elementare, einheitliche Natur des Tellurs hat J. F. Norris[3]) neue Beweise erbracht. Weder durch wiederholte Sublimation des Dioxyds, noch durch Fällung von freiem Tellur aus Dioxyd mittels Natriumthiosulfat und Salzsäure wurden Differenzen des Atomgewichtes herbeigeführt. Der sehr genau ermittelte Wert ist Te = 127,48 (O = 16).

Zur Trennung des Tellurs von den Schwermetallen, speziell von Kupfer, empfiehlt B. Brauner[4]) mit Salpetersäure einzudampfen, in Kalilauge zu lösen und dann mit Ammonpersulfat das Tellur in Tellurat überzuführen. Nach dem Aufkochen mit verdünnter Schwefelsäure können Schwermetalle, wie Kupfer, durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, das Tellur wird aus dem Filtrate durch Salzsäure und dann durch schweflige Säure unter Druck elementar abgeschieden.

Stickstoffgruppe. Von den allotropen Modifikationen des Phosphors nimmt J. Boescken[5]) nur zwei als sicher an, nämlich

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4199—4205. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 53, 298. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 1675. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3362. — [5]) Chem. Weekblad 4, 200, nach Centralblatt 1907, I, S. 1772.

den weißen, regulären Phosphor $D^{18} = 1{,}831$, Erweichungspunkt 44,77°, und den violetten doppelbrechenden Phosphor *D* 2,31 bis 2,34.

Der scharlach- oder orangerote Phosphor, aus weißem Phosphor in Phosphortrichlorid durch Zusatz von Aluminiumchlorid gebildet, ist eine Art kolloidaler Lösung, die Wasser enthält. Der rote Handelsphosphor ist ein Gemenge von viel violettem und wenig kolloidalem Phosphor, der das Feuchtwerden solcher Produkte veranlaßt.

Daß violetter Phosphor Alkohole unter Bildung von Wasser und Olefinen katalysiert, wies J. B. Senderens[1]) nach. Günstiger noch als Phosphor selber wirkt in gleichem Sinne ausgeglühtes Aluminiumphosphat, $AlPO_4$, in feingepulvertem Zustande. Z. B. entwickelt Äthylalkohol in diesem Kontakt bei 380° reichlich Äthylen, Propanol bei 340° viel Propylen.

Die bei der Oxydation von Phosphor zu beobachtende abnorme Leitfähigkeit der Luft beruht nach G. C. Schmidt[2]) nicht auf der Bildung von Luftionen, sondern darauf, daß die feuchten, nebelförmigen Oxydationsprodukte des Phosphors durch Konvektion den Elektrizitätstransport vermitteln. Läßt man z. B. auf P_2O_5 Wasser tropfen, so bilden sich Nebelbläschen, die starkes Leitungsvermögen besitzen. Zerfließt aber das Pentoxyd in feuchter Luft so langsam, daß keine Nebel sichtbar werden, dann ändert sich auch die Leitfähigkeit der darüber liegenden Luft in keiner Weise.

Kohlenstoffgruppe. C. A. Parsons[3]) hat Kohle in Stahlzylindern unter einem Druck von 30 bis 100 tons pro Quadratzoll mit Strömen von 50000 Amp. erhitzt, ohne Diamant auch nur in Spuren zu erhalten. Nur weicher reiner Graphit war entstanden, bei Gegenwart von Magnesia trat grünes Magnesiumcarbid auf.

Berylliumgruppe. Für das durch Umschmelzen bis auf 99,44 Proz. gereinigte Calcium bestimmten W. Muthmann und L. Weiss das spezifische Gewicht zu 1,4153, die Verbrennungswärme pro 1 g Äquivalent zu 80,097 Cal. Aus NaCl, KCl, wie auch aus Kryolith scheidet das Calcium bei heller Glut die Metalle ab.

Nickel, Kobalt, Eisen, Gold. Zur Trennung des Nickels von Zink und Kobalt empfiehlt H. Grossmann[4]) das leicht zugängliche Dicyandiamidinsulfat (Nickelreagens Grossmann). Das Gemisch von Nickel- und Kobalt- bzw. Zinksalz wird bei Gegenwart von etwas Salmiak in Ammoniakwasser gelöst, durch H_2O_2 oder Luft oxydiert und das Reagens zugesetzt. Durch verdünnte Kalilauge wird als-

[1]) Compt. rend. **144**, 1109. — [2]) Ber. d. deutsch. physikal. Ges. **4**, 640. — [3]) Proc. Roy. Soc. London **79**, Ser. A, p. 522. — [4]) Chem.-Ztg. **31**, 535.

dann das gelbe kristalline Nickelsalz $Ni(N_4H_5C_2O)_2 + 2H_2O$ gefällt, während Kobalt oder Zink in Lösung bleiben.

Zum sehr empfindlichen Nachweis von Nickel eignet sich nach K. Kraut[1]) das intensiv rote Nickeldimethylglyoxim von Tschugajew. In reinen Nickelsalzlösungen kann man noch $^1/_{1000}$ mg Ni, bei Anwesenheit von Salmiak noch $^1/_{100}$ mg Ni erkennen. In dem Filtrat kann man durch Schwefelwasserstoff Kobalt an blauvioletter, später tiefroter Färbung nachweisen.

So wurde die Anwesenheit von Nickel und Kobalt in Aschen von Torfmooren, im Tuff von Vesuv und in Saarkohlen aufgefunden.

Die von Tschugajew entdeckte Verbindung von Nickel mit Dimethylglyoxim, $NiC_4H_{14}O_4N_4$, eignet sich nach O. Brunck[2]) zur Trennung von Nickel und Kobalt: die heiße verdünnte (etwa 0,1 g Co auf 100 ccm) Lösung wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylglyoxim versetzt und dann tropfenweise Ammoniak zugegeben, bis die Flüssigkeit schwach danach riecht. Der hochrote, kristalline Nickelniederschlag wird heiß filtriert.

Die Erklärung der Passivität des Eisens durch Annahme einer Oxydhülle ist definitiv widerlegt, indem W. J. Müller[3]) und J. Koenigsberger zeigten, daß Eisenspiegel weder bei anodischer, noch bei kathodischer Polarisation, also bei Passivierung bzw. bei Aktivierung in alkalischer Elektrolytflüssigkeit ihr Reflexionsvermögen ändern. (Vgl. aber Kap. Physikal. Chem., S. 51.)

Wohlwill hat gefunden, daß eine Goldanode in Goldchloridlösung unangreifbar ist und freies Chlor entwickeln läßt. Diese Passivität wird beseitigt, wenn freie Chlorionen in dem Elektrolyten vorhanden sind. Auch in Cyankalium und noch viel auffälliger in Cyannatriumlösung werden nach A. Coehn[4]) und C. L. Jacobsen Goldanoden passiv. In diesen und ähnlichen Fällen, wie der Passivierung von Eisen oder Kupfer in Cyankaliumflüssigkeit, nehmen die Vff. Schichtbildung an, derart, daß z. B. auf der Goldanode eine unsichtbar dünne Schicht von schwer löslichem $NaAu(CN)_2$ entsteht.

Vanadin, Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram. Mit Hilfe des Mischmetalles der Edelerden stellten W. Muthmann[5]) und L. Weiss die folgenden Metalle rein dar: Vanadin ähnlich dem frischen Gußeisen, aber später gelbe bis blaue Anlauffarben, Härte = 7,5, spez. Gew. 6,025, spez. W. 0,1240, Verbrennungswärme 3057 cal. Niob weiß ohne Anlauffarben, Härte = 6,5, spez. Gew. 8,40, spez. W. 0,0617, Verbrennungswärme 2350 cal.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1793. — [2]) Ibid. 20, 834. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 659. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 55, 321. — [5]) Liebigs Ann. d. Chem. 355, 58.

Tantal rein weiß, stark und dauernd glänzend, Härte 6 bis 6,5, spez. Gew. 14,491, spez. W. 0,0302, Verbrennungswärme 838 cal.

Mit Wasserstoff liefern die Metalle langsam pulverige Verbindungen.

Reines Molybdän wurde aus Molybdänglanz durch Zusammenschmelzen mit Kalk und Flußspat im elektrischen Ofen neben Schwefelcalcium und Schwefeldioxyd gebildet.

Reines Niob stellte Werner v. Bolten[1]) nach zwei Methoden dar, indem er 1. das Oxyd mit Paraffin gemischt in Fäden preßte, diese durch Glühen mit Kohle in Tetroxyd überführte und dann durch Wechselstrom auf helle Glut brachte, oder 2. das mit Hilfe von Aluminium ausgeschmolzene Metall von 3 Proz. Aluminiumgehalt im Vakuumofen elektrisch während 15 St. (40 Volt, 185 Amp.) erhitzte, wobei das Aluminium verdampfte.

Das Metall ist glänzend hellgrau, spez. Gew. 12,7, löst sich in Säuren, auch in Königswasser, nicht. Die spez. Wärme = 0,071, Atomwärme mithin = 6,67. An Härte gleicht es dem Schmiedeeisen, Kristalle rhombisch, läßt sich gut walzen, auch schweißen, schmilzt bei 1950°, verstäubt aber schon unterhalb dieser Temperatur bedeutend.

Als Anode wird es hochgradig passiv. Im Wasserstoffstrom geglüht liefert es Niobwasserstoff, NbH, der leicht verbrennt; gegen Sauerstoff ist es recht widerstandsfähig. Mit Chlor entsteht das Pentachlorid.

Den Schmelzpunkt von reinem Wolfram bestimmte H. v. Wartenberg[2]) zu 2800 bis 2850°. Nach dem Erkalten hinterbleiben radial-kristalline Kugeln vom Aussehen des Platins. Die Dichte des gepulverten Metalles = 19,0 bis 19,2.

Platingruppe. Zur Bestimmung von Osmium in Osmiaten empfehlen C. Paal und C. Amberger[3]) nach dem Vorgange von Mohrat und Wischin, die Osmiatlösung mit Alkohol in Alkali und OsO_4H_2 zu spalten, diese nach dem Auswaschen im Wasserstoffstrom zu reduzieren und als Metall zu wägen. Aus Osmiumtetroxyd wird namentlich im Lichte allmählich $Os(OH)_4$ quantitativ gefällt.

Haltbares Osmiumkolloid stellten C. Paal und C. Amberger[4]) dar, indem sie Mischungen von protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium mit Alkaliosmiat durch Hydrazinhydrat in kolloidale Lösungen von Osmiumoxydhydraten überführten, die Flüssigkeit durch Dialyse reinigten, zur Trockne brachten und schließlich bei 30 bis 40° in Wasserstoffatmosphäre reduzierten. Solche Präparate waren auch

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 145. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3287. — [3]) Ibid., S. 1378. — [4]) Ibid., S. 1392.

nach mehrjährigem Aufbewahren in ammoniakhaltigem Wasser mit schwarzer Farbe löslich.

Die katalysierende Wirkung[1]) dieser Kolloide gegen Hydroperoxyd ist namentlich dann sehr bedeutend, wenn sie vorher in fester Form durch Wasserstoff von dem aufgenommenen Sauerstoff befreit werden. Ganz besonders stark wirkt das Osmium noch bei 9×10^{-10} g, dann folgen Pd, Pt und Iridium. Auch OsO_4 und die löslichen Osmiate katalysieren in alkalischen Lösungen das Hydroperoxyd.

Die Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin durch reinen Wasserstoff kann durch die Kolloide von Pd, Pt und Ir, nicht aber von Cu, Au und Ag vermittelt werden.

Alkalimetalle. Eine von Th. W. Richards[2]) und A. Staehler ausgeführte Bestimmung ergab für K das Atomgewicht 39.114 (Ag = 107,93 und Cl = 35,473).

Die spezifischen Gewichte der Alkalimetalle bestimmten Th. W. Richards und F. N. Brink nach der Schwebemethode in Paraffinöl und Tetrachlorkohlenstoff bei 20°: Li = 0,534, Na = 0,9712, K = 0,8621, Rb = 1,532, Cs = 1,87. Daraus folgen die Atomvolumina: Li = 13,1, Na = 23,70, K = 45,38, Rb = 55,8, Cs = 71,0.

Die Flammenspektren des Bunsenbrenners sind nach C. Fredenhagen[3]) Reaktionsluminescenzspektren, d. h. sie kommen dadurch zustande, daß die Elemente mit dem Sauerstoff in der Flamme sich vereinigen. Die unedlen Metalle, wie z. B. die Alkalimetalle, finden schon im inneren Kegel genügend Sauerstoff, um darin leuchtend zu verbrennen, während die edleren Metalle, wie z. B. Kupfer, erst in der äußeren sauerstoffreichen Flamme leuchten. In sauerstofffreien Flammen, wie z. B. der Chlorknallgasflamme, findet überhaupt keine charakteristische Spektralemission statt.

Selbst die äußerst heiße Fluorwasserstoffflamme bringt weder die *D*-Linie noch die *Tl*-Linie zum Vorschein. Bei den Spektren der Bunsenflamme kommt nie die Temperaturemission der betreffenden Stoffe zur Geltung, sondern nur die Energie der Vereinigung mit Sauerstoff äußert sich in Lichtemission bestimmter Wellenlängen. Allgemein lautet das von Fredenhagen[4]) ausgesprochene Prinzip: Jeder durch eine chemische Gleichung ausdrückbaren Reaktion entsprechen bestimmte Schwingungen, die das System während der Reaktion aussenden oder absorbieren kann, wobei es sich im ersten Fall dem Gleichgewicht nähert, im zweiten sich davon entfernt.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2201, 2209. — [2]) Ibid. 39, 3611, und Zeitschr. f. anorg. Chem. 53, 423. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2858. — [4]) Physikal. Zeitschr. 8, 407.

Seltene Erden. Die Gegenwart von seltenen Erden: Samarium, Terbium, Dysprosium und Gadolinium, in der Chlorophan genannten Varietät des Flußspates hat G. Urbain[1]) nachgewiesen, indem er sowohl am unveränderten Mineral, wie an dem daraus erhaltenen Oxyd durch Kathodenstrahlen die charakteristischen Phosphorescenzbanden hervorrief.

Für das Dysprosium fanden G. Urbain[2]) und M. Demenitroux durch Überführung des Sulfates $Dy_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$ in Oxyd das Atomgewicht 162,54 (O = 16).

Wenn man den Nitraten der Yttererden die Säure teilweise entzieht, so werden zuerst die Erbin-, dann die Holminelemente und schließlich das Yttrium abgeschieden. Bei der fraktionierten Kristallisation der Nitrate wandern nach L. Haitinger[3]) und V. v. Lang Yttrium und Erbium zusammen in die Fraktionen, die leichter löslich sind als die Gadolinium-Holmiumgemische. Aus diesem Erbium-Yttriummaterial kann man dann durch partielle Zersetzung der Nitrate Yttria sehr rein gewinnen. Neodym, Samarium und Europium gehen an den Anfang der Nitratkristallisation, Ytterbium in die leichtest löslichen Mutterlaugen. Aus den kristallographischen Daten ist zu entnehmen: Gadoliniumnitrat, $Gd(NO_3)_3 + 6 H_2O$, triklin, isomorph mit Didymnitrat, spaltbar nach (010) mit a:b:c = 1:1,795:1,367. Yttriumnitrat isomorph mit dem vorigen. Cerinitrat, $Ce(NO_3)_3 OH + 4^1/_2 H_2O$, monoklin (a:b:c = 1,7834:1:1,0465), ausgezeichnet spaltend nach (001).

Bei der fraktionierten Kristallisation der Marignacschen Ytterbiumerde aus HNO_3 und Atomgewichtsbestimmung derselben fand G. Urbain[4]) dieses nicht konstant. Den Hauptbestandteil des Gemisches der vorliegenden Erde bildete das im Gegensatz zum Marignacschen Ytterbium genannte Neo-Ytterbium, Atomgewicht annähernd 170, während der Rest aus einem neuen, Lutecium bezeichneten Element, Atomgewicht nicht wesentlich über 174, bestand.

Legierungen. Dieses Gebiet ist auch im vergangenen Berichtsjahre vielfach bearbeitet worden. Doch bieten die meisten von diesen thermoanalytischen Untersuchungen vorwiegend physikalisch-chemisches Interesse und werden darum an anderer Stelle Würdigung finden. Hier können nur die wichtigsten anorganisch-chemischen Erfolge verzeichnet werden.

Eine sehr auffällige Beobachtung machten H. Moissan[5]) und P. Lebeau[6]). Schüttelt man sehr fein verteiltes Platinmohr mit Wasser und Quecksilber, so entsteht eine äußerst voluminöse

---

[1]) Compt. rend. **143**, 825. — [2]) Ibid., S. 598. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. **351**, 450. — [4]) Compt. rend. **145**, 759—762. — [5]) Ibid. **144**, 593. — [6]) Ibid., S. 843.

Emulsion, die bei + 100° und auch bei — 80° beständig ist und im Vakuum nur langsam etwas Wasser abgibt. Schon 0,038 Proz. Pt im Amalgam wirken merklich in diesem Sinne, und mit 0,57 Proz. Pt vermehrt dieses Amalgam unter Wasseraufnahme sein Volumen um das Fünffache.

In dem System Cäsium-Quecksilber fanden N. Kurnakow[1]) und G. Schukowski drei dystektische Punkte, denen die Verbindungen $CsHg_2$, Schmelzp. 208,2°, $CsHg_4$, Schmelzp. 163,5°, und $CsHg_6$, Schmelzp. 157,7°, entsprechen.

Kupfer-Tellurid, Cu_4Te_3 und Cu_2Te, erhielt M. Chikashige[2]) in Form von violetten Säulen bzw. grauen spröden Massen.

Als einheitliche Arsenide wurden von K. Friedrich[3]) aufgefunden Fe_2As und Fe_3As_2; von Friedrich[4]) und Bennigson $NiAs$, Ni_3As_2, Ni_5As_2.

V. Chemische Verbindungen.

A. Verbindungen erster Ordnung.

1. Wasserstoffverbindungen. Zur Darstellung wasserfreier Flußsäure kann man nach G. Goldschmiedt[5]) das trockene Kaliumhydrofluorid statt aus Platinretorten aus reinen Kupfergefäßen destillieren, ohne daß eine Wirkung auf das Metall zu befürchten ist.

Chlorwasserstoff wird nach E. Beckmann[6]) und G. Lockemann in Nitrobenzol stark assoziiert und zeigt bei großer Verdünnung das fünffache Molekulargewicht, allerdings unter allmählich eintretender Braunfärbung, was auf chemische Verbindung hinweist. In trockenem Benzol erscheint der Chlorwasserstoff mit dem dreifachen Molekulargewicht. Auffallenderweise wirkt Nitrobenzol trotz seiner sehr hohen Dielektrizitätskonstante nicht elektrolytisch dissoziierend, während nach Nernst Parallelismus bestehen sollte. Die Gefrierkonstante erhöht sich beim Trocknen des sehr hygroskopischen Nitrobenzols von 70 auf 84.

An reinem Schwefelwasserstoff bestimmte G. Magri[7]) die folgenden Konstanten: Siedepunkt — 60 bis — 62°; Schmelzpunkt — 83°; außerdem bei — 60° Dichte = 0,95, innere Reibung 0,00417, Dielektrizitätskonstante = 10,2, Oberflächenspannung = 25,43, Leitvermögen kleiner als 4×10^{-7}.

Ammoniak, Nitride usw. Für das Gleichgewicht $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ fanden W. Nernst[8]) und F. Jost den Partialdruck X

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 52, 416. — [2]) Ibid. 54, 50. — [3]) Metallurgie 3, 129. — [4]) Ibid., S. 200. — [5]) Monatshefte f. Chem. 28, 397. — [6]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 60, 385. — [7]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 16, I, 518. — [8]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 521.



des unter Atmosphärendruck gebildeten Ammoniaks bei 685° 100 X = 0,0178, bei 876° 100 X = 0,0055, bei 1000° 100 X = 0,0026. Die Wärmeentwickelung für 2 NH_3 folgt zu 28,02 Cal.

Die kleinen Werte für X lassen erkennen, daß die synthetische Darstellung von Ammoniak aus den Komponenten wenig Aussicht bietet.

2. Halogenide. a) Fluoride. Aus Selen und Fluor erhielt P. Lebeau[1]) nur das Tetrafluorid, SeF_4, als farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Siedepunkt etwa 100°, Schmelzpunkt — 80°. Wasser zersetzt vollständig zu Flußsäure und seleniger Säure; die Bunsenflamme wird durch den Dampf intensiv blau gefärbt.

Über die Fähigkeit der Halogene, untereinander Verbindungen zu bilden, hat B. J. Karsten[2]) ausführliche Mitteilung gemacht. Es existieren: JCl, JCl_3, JBr, JF_5, BrF_3, während Brom und Chlor, Chlor und Fluor sich nicht verbinden.

Über Darstellung und chemische Eigenschaften des Antimonpentafluorids machte O. Ruff[3]) in Gemeinschaft mit Graf, Heller und Knoch ausführliche Mitteilung. Der Siedepunkt von SbF_5 liegt bei 149 bis 150°. Wenig Wasser liefert das Hydrat $SbF_5 . 2 H_2O$, viel Wasser löst, und dann kann Antimon weder durch SH_2 noch durch KJ nachgewiesen werden. Antimonfluorür verbindet sich zu $SbF_5 . 2 SbF_3$ und $SbF_5 . 5 SbF_3$. Mit Jod entsteht bei 160 bis 220° das dunkelblaugrüne $(SbF_5)_2J$ mit Schmelzp. 110 bis 115°. Schwefel löst sich in SbF_5 mit dunkelblauer Farbe, beim Abdestillieren hinterbleibt SbF_5S im festen Zustande weiß, bei 230° zu einer blauen Flüssigkeit schmelzend. Auch mit wasserfreiem Ammoniak liefert das SbF_5 Verbindungen, z. B. $HF . NH_2 . SbF_3 . NH . SbF_3 . NH_2 . HF$.

Das reine Molybdänhexafluorid, MoF_6, stellten O. Ruff[4]) und F. Eisner aus dem Metall und freiem Fluor durch nachträgliche Destillation im Vakuum rein dar als weichkristalline farblose Substanz vom Schmelzp. + 17° und Siedep. (760) = + 35°, die mit allen Stoffen, selbst Glas, sich umsetzt und nur gegen Gold und Platin indifferent ist. Das Oxyfluorid $MoOF_4$ wird durch Destillation des Produktes aus $MoOCl_4$ und wasserfreier Flußsäure als fester, weißer hygroskopischer Körper gewonnen. Schmelzp. 98°, Siedep. etwa 180°, D^{20} = 3,001. Ähnlich kann MoO_2F_2 dargestellt werden: weiß, sehr hygroskopisch, sublimiert gegen 270°, hat D^{19} = 3,494, löslich in Wasser, Alkohol, Pyridin und in den Chloriden von As, Si, S, P.

[1]) Compt. rend. 144, 1042. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 53, 365. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4310. — [4]) Ibid. 40, 2926.

Wolframfluorid, WF_6, ist nach O. Ruff[1]), F. Eisner und W. Heller ein farbloses Gas, das ungefähr sechsmal schwerer als Luft ist, $D^{18,5} = 303$ (statt 298), bei 19,5° flüssig wird und bei 2° etwa zu einer schneeähnlichen Masse erstarrt. Wasser bewirkt sofort Zersetzung. Wolframoxyfluorid, WOF_4, ist gleichfalls sehr hygroskopisch, schmilzt bei 110°, siedet bei 185 bis 190°.

b) Chloride. Durch Siedepunktsbestimmungen in Phosgen fanden E. Beckmann[2]) und F. Junker für Jod, Jodtrichlorid, Arsentrichlorid, Antimontrichlorid, Antimonpentachlorid, Schwefelchlorür normale Molekulargewichte. Desgleichen für Schwefelchlorür und Schwefeldichlorid in Schwefeldioxyd und in Äthylchlorid.

Mangantrichlorid und Mangantetrachlorid entstehen nach W. B. Holmes[3]) bei der Einwirkung von kaltem mit Chlorwasserstoff gesättigten Tetrachlorkohlenstoff auf Mangandioxyd. Der mit kaltem Äther erhaltene Auszug ist violett gefärbt und enthält das Mangantrichlorid, das trocken grünlich schwarz aussieht, durch Wasser sofort hydrolysiert wird. Der Ätherrückstand ist das rötlich braune Mangantetrachlorid, das sich nur in absolutem Alkohol mit roter Farbe unzersetzt löst und durch Wasserzutritt in Salzsäure und Dioxyd zerfällt.

Die Lösungen von Kobaltchlorür in organischen Flüssigkeiten enthalten nach H. C. Jones[4]) und H. S. Uhler das unverbundene Salz und dementsprechend sehr breite Absorptionsbänder. Tritt Wasser hinzu, so bilden sich Hydrate und die Bänder werden enger, bis sie für die Beobachtung schließlich verschwinden. Durch Beifügung von sehr stark hydratationsfähigen Stoffen, wie Aluminiumchlorid und Chlorcalcium, wird das Kobaltchlorürhydrat dehydratisiert und die Bänder treten wieder hervor.

Ein Tantalchlorür, $TaCl_2 \cdot 2H_2O$, erhielt C. Chabrié[5]) in Gestalt von smaragdgrünen, hexagonalen Kriställchen, indem er $TaCl_5$ mit Natriumamalgam unter Druck auf Rotglut erhitzte, dann in stark verdünnter Salzsäure löste und das Filtrat im Vakuum konzentrierte. Merkwürdigerweise ist dieses Chlorür selbst durch Salpetersäure nur langsam oxydierbar, wobei zunächst ein rötlich braunes Pulver entsteht, das durch Zinnchlorür und Salzsäure wieder das grüne Chlorür liefert.

Durch Siedepunktsbestimmung in Chinolin ermittelte Ernst Beckmann[6]) die Molekulargrößen der folgenden Salze: $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnJ_2, $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2 zeigten normale Werte. Kupferchlorür entsprach bei äußerster Verdünnung der Formel $CuCl$, bei höherer Konzentration aber dem Doppelmolekül Cu_2Cl_2. Das nor-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 52, 256. — [2]) Ibid. 55, 371. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 1277. — [4]) Amer. Chem. Journ. 37, 207 u. 244. — [5]) Compt. rend. 144, 804. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 51, 236.

male Molekulargewicht ergaben auch $CoCl_2$, $CoBr_2$, $NiCl_2$, $NiBr_2$ wenigstens bei nicht allzu hohen Konzentrationen.

Aus der Schmelzpunktserniedrigung in Quecksilberchlorid, -bromid und -jodid folgert E. Beckmann[1]) für Mercurochlorid die Molekulargröße Hg_2Cl_2, desgleichen Hg_2Br_2 und Hg_2J_2. Kupferchlorür gibt sowohl Cu_2Cl_2- als auch CuCl-Moleküle. Die Chlorüre von Thallium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Ammonium geben normale Molekulargewichte.

Das Gleichgewicht $2\,MgCl^2 + O_2 \rightleftarrows 2\,MgO + 2\,Cl_2$ wurde von F. Haber[2]) und F. Fleischmann bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und aus den Werten Kp (675°) = 0.25 und Kp' (586°) = 0,18, die Wärmetönung Q bei konstantem Druck und 630° = — 5736 g/cal abgeleitet.

Fast die gleiche Zahl fand W. Moldenhauer[3]), nämlich Q bei 600° = — 5600 Cal. Aus dem Studium der Reaktion zwischen Magnesiumchlorid und Wasserdampf ergibt sich die Existenz eines Hydrates $MgCl^2 + H_2O$, und für das Gleichgewicht bei 350 bis 505° $MgCl^2 + H_2O \rightleftarrows Mg(OH)Cl + HCl$ und oberhalb 505° $MgCl^2 + H_2O \rightleftarrows MgO + 2\,HCl$. Die Hälfte des Chlorwasserstoffs wird exotherm abgespalten und kann daher schon bei relativ niederen Temperaturen austreten.

Aus den Erstarrungsdiagrammen folgert W. Plato die Existenz der Doppelsalze $BaCl_2 . BaF_2$, $SrCl_2 . SrF_2$ und $CaCl_2 . CaF_2$. Die Erstarrungspunkte der Chloride liegen für $SrCl_2$ bei 871,0°, $BaCl_2$ bei 958.9°, $CaCl_2$ bei 773,9°, NaCl bei 804,1°, KCl bei 772,3°; die Schmelzwärmen sind: KCl 86,0, NaCl 123,5, $CaCl_2$ 54,6, $SrCl_2$ 25,6, $BaCl_2$ 27,8, NaF 186,1, KF 108,0°.

c) Bromide, Jodide. Um aus schwer angreifbaren Oxyden wasserfreie Bromide darzustellen, leitet F. Bourion[4]) bei 135° mit Chlorschwefel gesättigten Bromwasserstoff darüber. Selbst Thorerde, Ceroxyd oder Chromoxyd werden so glatt umgesetzt. Aus NiO und CoO entstehen gut kristallisiertes, rötliches $NiBr_3$ bzw. grünes $CoBr_3$.

Reines Wismutjodid stellte L. Birckenbach[5]) dar aus Wismutoxyd mit einer an Jod gesättigten konzentriert salzsauren Zinnchlorürlösung. Die metallisch glänzenden, schwarzgrau gefärbten Kriställchen sind wahrscheinlich rhomboedrisch-hexagonal, lassen sich aus konzentrierter Salzsäure umkristallisieren und im Kohlendioxyd-Wasserstoffstrom sublimieren.

Das Tetramethylarseniumjodid, $(CH_3)_4AsJ$, stellte E. Bürgi[6]) dar durch Erhitzen von Arsen mit Jodmethyl und fand, daß diese

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 55, 175. — [2]) Ibid. 51, 336. — [3]) Ibid., S. 369. — [4]) Compt. rend. 145, 243. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1404. — [6]) Nach Chem. Centralbl. 1907, I, S. 152.

auch sonst ziemlich beständige Verbindung im tierischen Organismus nur wenig verändert wird, aber nach Art von Curare zentral lähmend wirkt.

Als Reagens auf Feuchtigkeitsspuren empfiehlt W. Biltz[1]) das Kaliumbleijodid. Dieses Salz wird aus reiner Acetonlösung durch Verdunsten auf Papier in feinster Verteilung erhalten und gibt in diesem Zustande mit Spuren von Wasser Gelbfärbung durch Spaltung in Kaliumjodid und Jodblei. Sowohl in Gasen wie in organischen Flüssigkeiten, z. B. Alkohol und Äther, gelingt der Nachweis von Wasser schnell und sicher.

3. Oxyde. a) Metalloidoxyde. Für analytische Arbeiten von Bedeutung ist der von J. Milbauer[2]) geführte Nachweis, daß nicht gereinigter Wasserstoff schon bei Zimmertemperatur mit konzentrierter Schwefelsäure in beträchtlicher Menge SO^2 entwickelt, nach der Reaktion $H_2SO_4 + H_2 = 2H_2O + SO_2$. In diesem Sinne beschleunigend wirken der Reihe nach Os, Pd, Ir, Pt, $Hg''SO_4$ und namentlich Se als typischer chemischer Überträger: $2H_2SO_4 + Se = 2SO_2 + H_2SeO_3 + H_2O$ und $H_2SeO_3 + 4H = Se + 3H_2O$.

Reiner, elektrolytisch entwickelter Wasserstoff oder solcher, der durch alkalische Kupfer- und Chromsäureschwefelsäure gewaschen wurde, kann aber unbedenklich mittels konzentrierter Schwefelsäure getrocknet werden.

Die elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze ist nach K. Arndt[3]) sehr bedeutend. Als Lösungsmittel eignet sich B_2O_3, dessen eigene Leitfähigkeit bei 900° nur = 0,000021 ist. Natriummetaphosphat erwies sich in der B_2O_3-Schmelze als vollständig dissoziiert.

Durch Belichtung von Schwefeldioxyd mit einer Quecksilberquarzbogenlampe konnte A. Coehn[4]) die Spaltung in Schwefel und Schwefeltrioxyd erreichen. Auf Gemische von $SO_2 : O_2$, etwa 2 : 1, wirkte solches Licht nach einer Stunde und ebenso nach acht Stunden unter Bildung von 65 Proz. SO_3. Auch wurde SO_3 bei 50° durch das Licht zu 35 Proz. zerlegt. Im letzteren Falle leistet das Licht erhebliche chemische Arbeit, im ersteren wirkt es katalysierend.

Leitet man Luft oder Sauerstoff über erwärmten Schwefel, so bildet sich schon vor der Entzündung Schwefeldioxyd, Entflammung tritt aber nach R. H. McCrea[5]) und A. Wilson in Luft recht genau bei 261° (korr.) ein.

Die Oxydation von trockenem Phosphor durch reinen Sauerstoff unter gewöhnlichem Druck in der Kälte liefert nach E. Jung-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2182. — [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 57, 649. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2937. — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 545. — [5]) Chem. News 96, 25.

fleisch[1]) nur Pentoxyd. Bei einem Druck von 18 bis 20 mm entstehen niedere Oxyde wie P_4O und P_2O_3. Dieses ist an der Luft selbstentzündlich und vermittelt wahrscheinlich die nur in verdünntem Sauerstoff auftretende Lichtentwickelung.

Daß auch die Stickoxydbildung in der Hochspannungsflamme dem Massenwirkungsgesetz folgt, konnten A. Grau und F. Russ nachweisen. Mit zunehmender Sauerstoffkonzentration steigt die NO-Ausbeute deshalb schneller als proportional, weil auch die Temperatur und der Wattverbrauch in die Höhe gehen. Die Konstante $k = \frac{\sqrt{N_2/O_2}}{NO}$ wurde in Luft zu 8,68, in 50 proz. Sauerstoffgemisch zu 8,59, bei 55 Proz. Sauerstoff zu 8,36 gefunden.

Über die Bedeutung von Gleichstrom oder Wechselstrom bei elektrischer Erhitzung von Luft und Schmelzflüssen kommen H. Lee[2]) und A. Beyer zu folgenden Resultaten. Die als reine Wärmewirkung aufzufassende Luftverbrennung liefert bei Eisenelektroden die gleiche Ausbeute, nämlich etwa 0,3 g NO_3H für 100 Watt, gleichgültig ob Gleichstrom oder Wechselstrom angewendet wird. An Platinelektroden sinkt die Ausbeute namentlich für Wechselstrom. Weißglühende Nernststifte liefern um etwa $^1/_4$ mehr Ausbeute als Eisenelektroden.

Im Tiegelofen mit Kohleelektroden wirken bei der Gewinnung von Carbid Gleichstrom und Wechselstrom gleich günstig.

Die Experimentaluntersuchungen von A. Grau[3]) und Fr. Russ über die Luftverbrennung im elektrischen Flammenbogen ergaben mit senkrechtem Bogen die beste Stromausbeute bei 0,1 Amp. (136 Watt). Im 3 cm langen Bogen war das günstigste Resultat zu 454 kg Salpetersäure pro Kilowattjahr, im 5 cm-Bogen zu 539 kg Salpetersäure gefunden worden.

Die Aufnahme von Stickoxyd durch Ferrosalzlösungen wurde von Kohlschütter[4]) und Kutscheroff, wie auch von Manchot[5]) und Zechentmayer untersucht. Die Absorption folgt nicht dem Henryschen Gesetz und beruht nicht auf einfacher Lösung, sondern auf chemischer Bindung des Stickoxyds, wobei schließlich auf 1 Fe 1 Mol. NO trifft.

Stickoxyd bildet sich bei der langsam erfolgenden Lösung von Aluminium in 20- bis 25 prozentiger NO_3H bei 25 bis 30° nach van Deventer[6]) fast quantitativ nach der Gleichung: $Al + 4\,HNO_3 = Al(NO_3)_3 + NO + 2\,H_2O$. Ammoniak wird unter gewöhnlichem

[1]) Compt. rend. **145**, 325. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 701. — [3]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. **115**, IIa, 1; Chem. Centralbl. 1907, I, S. 1172. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3044 u. **40**, 873. — [5]) Liebigs Ann. d. Chem. **350**, 368. — [6]) Chem. Centralbl. 1907, I, S. 1017.

Druck nur in sehr geringer Menge gebildet und kommt bei hohem Druck gar nicht mehr zustande.

Das bei der Oxydation des Stickstoffs durch die stille elektrische Entladung aus Luft neben Ozon und Salpetersäureanhydrid entstehende Gas, nach Hautefeuille und Chappuis N_2O_6, muß nach E. Warburg und G. Leithäuser[1]) sehr stark gefärbt sein, bildet sich aber nur in sehr untergeordnetem Mengenverhältnis. Im ultraroten Absorptionsspektrum des N_2O_5 wird ein starkes Maximum bei 5,75 μ bestimmt.

b) Metalloxyde. Die Oxyde der Alkalimetalle stellte E. Rengade[2]) dar, indem er die Metalle verbrannte und über die zunächst entstandenen höheren Oxyde in einer Glasröhre den Rest des Metalles wegdestillierte. Rb_2O ist kalt blaugelb, heiß goldgelb gefärbt, K_2O nur in der Hitze schwach gelb, Na_2O stets farblos. Wasserstoff wirkt bei 300° ein unter Bildung von Hydrat und Hydrür. Halogene werden erst bei höherer Temperatur unter Lichtentwickelung aufgenommen. Trockenes Kohlendioxyd bildet erst bei 300° Carbonat. Die spezifischen Gewichte bei 0° sind: $Na_2O = 2,25$; $K_2O = 2,32$; $Rb_2O = 3,72$; $Cs_2O = 4,78$.

Wasserfreies Lithiumoxyd, Li_2O, erhielt R. de Forcrand[3]) durch Erhitzen des Hydroxyds oder Carbonats im Platinschiffchen in einem trockenen Wasserstoffstrom bei 780°. Die Lösungswärme von 30 g Li_2O in 4 Liter Wasser bei + 15° beträgt 31,2 Cal, bei weiterem Verdünnen auf 36 Liter treten noch 0,5 Cal aus. Auch hierin schließt sich das Lithium mehr den Metallen der Erdalkaligruppe als der Alkalien an.

Durch Schmelzen von Tonerde mit Aluminiumsulfid und von Magnesia mit Magnesiumsulfid in Kohletiegeln durch einen Strom von 600 Amp. und 90 Volt erhielt M. Houdard[4]) rhomboedrische Kristalle von Al_2O_3 und kubische Oktaeder von MgO.

Die Sauerstoffaufnahme aus der Luft durch alkalische Kobalthydroxydlösungen in Gegenwart von Tartrat und Glycerin entspricht nach A. Job[5]) dem Verhältnis 1 Co : 2 O, wobei 1 O zur Bildung von Co_2O_3 verwendet und 1 O auf die organischen Substanzen übertragen wird. Wahrscheinlich ist primär CoO_2 anzunehmen. Ähnliche Verhältnisse zeigen alkalische Manganohydroxydlösungen.

In Bestätigung der Arbeit von Tanatar erhielten W. Herz[6]) und A. Guttmann Wismutoxydul, BiO, als schwarzes Pulver mit der Dichte 7,88 bis 7,9, das sich wesentlich von einem Gemisch aus Oxyd und kolloidalem Witmut unterscheidet, insbesondere durch seine Löslichkeit in alkalischen Tartratlösungen.

---

[1]) Berliner Sitzungsber. 1907, S. 229. — [2]) Compt. rend. 144, 753. — [3]) Ibid., S. 1402. — [4]) Ibid., S. 1349. — [5]) Ibid., S. 1044. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 53, 63.

Im dritten Teile seiner Studien über Thalliumoxyde weist O. Rabe[1]) nach, daß die bei langem Erhitzen entstehende schwarze Form von Tl_2O_3 mit der aus Hydroperoxyd und Thallosalz gebildeten identisch ist. Das braune kristalline Thallioxyd wird bei 500° wasserfrei, geht aber bei noch höherer Temperatur flüchtig über. Der Schmelzpunkt des Oxyds liegt bei etwa 725°, während das Oxydul bei 870° noch ungeschmolzen bleibt.

Eine auffallende Unbeständigkeit einiger Metalloxyde im Vakuum des Kathodenlichtes beobachteten F. Damm und F. Krafft[2]). So zerfällt CdO bei etwa 1000° in Cd und O, ebenso werden PbO bei zweistündigem Erhitzen auf 810°, Bi_2O_3 bei 750°, Sb_4O_6 bei 1050° reduziert.

Leichter flüchtig, aber beständiger sind unter den gleichen Verhältnissen die Sulfide. Die verschiedenen Sublimationstemperaturen, z. B. für Zinnober 400°, Bleisulfid 600°, Arsentrisulfid 230°, Antimontrisulfid 530°, Wismuttrisulfid 740°, Cadmiumsulfid 770 bis 780°, ermöglichen unter Umständen eine Trennung.

Die Einwirkung von Silbernitrat und Mercurinitrat auf einige anorganische Hydroxyde studierten W. Biltz[3]) und Fr. Zimmermann. Die hierbei auftretende Färbung läßt in vielen Fällen schnell und scharf die Basizität des gefällten Hydroxyds im Verhältnis zu der des Silber- bzw. Quecksilberhydroxyds erkennen. So färbt sich z. B. frisch gefälltes $Mg(OH)_2$, mit $AgNO_3$-Lösung befeuchtet, durch Ausscheidung von Silberoxyd gelbbraun, $Pb(OH)_2$ violettbraun, beide bei Befeuchtung mit Mercurinitratlösung gelbrot. Besonders intensive Färbungen liefern die in gleicher Weise behandelten Hydroxyde der seltenen Erden. Cerohydroxyd färbt sich mit $AgNO_3$ sofort tief schwarz, was sich zu einer empfindlichen Ce-Probe verwerten läßt.

Superoxyde. Entgegen der in den meisten Lehrbüchern verbreiteten Ansicht konstatiert N. A. Orlow[4]), daß Osmiumperoxyd, OsO_4, nicht auf neutrale KJ-Lösung einwirkt. Auf Zugabe von HCl tritt tiefe smaragdgrüne Färbung infolge Bildung von OsJ_2 2HJ ein. Die ziemliche Beständigkeit des OsO_4, selbst H_3PO_2 reduziert es langsam und unvollständig, deutet auf eine ringförmige Struktur hin, ähnlich wie sie $Ni(CO)_4$ zukommt.

Das Superoxyd an der Nickelelektrode im Eisen-Nickel-Akkumulator entspricht nach Foerster[5]) im trockenen Zustande der Zusammensetzung $Ni_2O_3 . 1,3\,H_2O$, doch enthält die frisch aufgeladene Anodenmasse mehr Sauerstoff und besteht zu etwa 8 Proz. aus NiO_2.

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 55, 130. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4775—4778. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4979—4984. — [4]) Chem.-Ztg. 31, 1063. — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 414.



Die Darstellung von Kupfersuperoxyd gelingt nach L. Moser[1]) durch Einwirkung von Hydroperoxyd auf eine wässerige Suspension von Kupferhydroxyd. Das dunkelbraune kristalline Produkt entspricht der Formel $CuO_2 . H_2O$, zerfällt im feuchten Zustande rasch in CuO und O_2, ist aber trocken ziemlich beständig.

Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf stark alkalische Kupferhydroxydlösungen beobachtete E. Müller[2]) das Auftreten von ledergelbem Superoxyd, dabei aber lebhafte Katalyse des Hypochlorits unter Sauerstoffentwickelung. Nach einiger Zeit wird die Lösung wieder rein blau.

Sulfide, Selenide. Zum Nachweis des in Zündmassen viel gebrauchten Phosphorsulfids, P_4S_3, gibt L. Wolter[3]) zu dem Schwefelkohlenstoffauszug Jod bis zur goldgelben Färbung. Nach Zusatz von 40 Vol.-Proz. Benzol fällt Dijodphosphorsulfid, $P_4S_3J_2$, in seidenartigen orangegelben Blättchen vom Schmelzp. 119,5° heraus.

Aus Lösungen von Schwefelstickstoff in Chloroform erhielt O. Ch. M. Davis[4]) die folgenden Verbindungen: $SnCl_4 . 2N_4S_4$, scharlachrote Kristalle; $Ti_2Cl_6 . N_4S_4$, orangefarben; $SbCl_5 . N_4S_4$, rote Nadeln; $MoCl_5 . N_4S_4$, dunkelbraun; $WCl_4 . N_4S_4$, braun.

Die allgemein geltende Annahme, daß bei der Fällung von Ferrisalzen mit Alkalisulfid in alkalischer Lösung Gemische von Ferrosulfid und Schwefel entstehen, ist nach H. N. Stokes[5]) unrichtig. Es wird vielmehr hierbei wie auch bei der Fällung von Ferrosalzen mit Alkalipolysulfid schwarzes Ferrisulfid gebildet. Um dies zu erkennen, mischt Verf. den Niederschlag mit Zinkhydroxyd, worauf alsbald rotes Eisenhydroxyd neben weißem Schwefelzink auftritt. Das aus Ferrosalz und Schwefelalkali gefällte Eisensulfür reagiert mit Zinkhydroxyd erst bei 160° unter Bildung von farblosem Ferrohydroxyd und Zinksulfid.

Kocht man Ferrisulfid mit Wasser, so entweicht Schwefelwasserstoff und Eisenhydroxyd hinterbleibt.

Die Abhängigkeit der Sulfidfällungen aus Metallsalzen und Schwefelwasserstoff von Konzentration und Druck ermittelten M. Padoa[6]) und L. Cambi. Danach wird neutrale $CdCl_2$-Lösung schon durch 15 mm SH_2-Druck gefällt, während $^1/_{10}$ n-$FeSO_4$-Lösung 20—30 cm SH_2-Druck erfordert. Ist diese Flüssigkeit $^1/_{250}$ n-schwefelsauer, so muß der Druck auf 1 Atm. steigen, bei $^1/_{200}$ n-Sauer auf 2,7 Atm., bei $^1/_{100}$ n-Sauer auf 5,5 Atm., bei $^1/_{50}$ n-Sauer auf 9,2 Atm.

Die Löslichkeit mineralischer und künstlicher Schwermetallsulfide, wie PbS, HgS, Ag_2S, Cu_2S, CuS, CdS, ZnS usw., bestimmte

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 54, 121. — [2]) Ibid., S. 417. — [3]) Chem.-Ztg. 31, 640. — [4]) Proc. Chem. Soc. 22, 261. — [5]) Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 304. — [6]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15, II, 787.

O. Weigel[1]) aus den Leitfähigkeiten der gesättigten Lösungen zu Werten, die von 0,054 (HgS) und 0,552 (Ag_2S) bis 70,60 (ZnS) $\times 10^{-6}$ Mol. im Liter betragen.

Das rote Kupferammonpolysulfid faßten K. A. Hofmann und F. Höchtlen als Ammoniumcuprosalz der Tetraschwefelwasserstoffsäure auf nach der Formel NH_4CuS_4. H. Biltz[2]) und P. Herms zeigen, daß die Kupfertetraschwefelwasserstoffsäure in wässeriger Lösung als recht beständiges Komplexion, $[CuS_4]'$, auftritt und auch mit den Alkalimetallen K, Rb, Cs schön rote kristallisierte Salze liefert.

Außerdem können auch Anlagerungsprodukte von Schwefelkupfer an diese Salze entstehen, z. B. $K_2Cu_3S_{10}$, schwarze Prismen; $Rb_2Cu_3S_{10}$, schwarzbraune Kristalle. Löst man Kupferoxyd in thiosulfathaltigem Kaliumpolysulfid, so bilden sich nach starker Kühlung gelbrote Nadeln von der Formel $K_8Cu_2O_2S_9$.

Aus Schmelzkurven leitet H. Pélabon[3]) die folgenden Thalliumverbindungen ab: Tl_2S, Schmelzp. 448°; Tl_2S_5, Schmelzp. 127°; Tl_2Se; $Tl_2Se.Tl_2Se_3$, Schmelzp. 338°; Tl_2Se_5, Schmelzp. 195°; Tl_2Te, Schmelzp. 412°; Tl_5Te_3, Schmelzp. 442°; Tl_2Te_5, Schmelzp. 214°.

Arsentrisulfid wie Arsenpentasulfid werden nach R. Ehrenfeld[4]) durch Behandlung mit salzsaurer Zinnchlorürlösung unter geeigneten Bedingungen zu rotem Arsendisulfid, As_2S_2, reduziert.

Ein kolloidales, weißes Zinnoxysulfid, $Sn_2S_3O.nH_2O$, erhält man nach F. W. Schmidt[5]) durch Lösen von gelbem gefällten Zinnsulfid (das Verfasser von der Zusammensetzung SnS_2 fand) in Ammoniak, Fällen durch Säure, Lösen in Ammoncarbonat und Wiederfällen mit verdünnter Schwefelsäure. Das Präparat ist weiß, nach dem Trocknen bernsteingelb, löst sich in Ammoniakwasser, anfangs auch in Ammoncarbonat und reinem Wasser.

Das Hydrosol des Quecksilbersulfids bildet sich, wie A. Lottermoser[6]) fand, durch Digerieren von frisch gefälltem, gut ausgewaschenem HgS mit Wasser, das an Schwefelwasserstoff völlig gesättigt ist, oder noch besser durch Sättigen von Mercuricyanidlösung mit Schwefelwasserstoff und Reinigung mittels Dialyse oder Abdestillieren der Blausäure unter vermindertem Druck in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre. Die tiefbraune, undurchsichtige Flüssigkeit von $D^{17} = 1,0638$ haftet wie Öl am Glase, ähnelt im Beugungsbilde des Ultramikroskops dem Platinhydrosol, wird durch Elektrolyse sofort gelatiniert, ist aber bei Siedetemperatur noch beständig.

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 58, 293. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 974. — [3]) Compt. rend. 145, 118. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3962—3965. — [5]) Zeitschr. f. Chem. u. Indust. d. Kolloide 1, 129. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 75, 293.



Cuprisulfidhydrosol entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung von Glykokollkupfer und erscheint je nach den spezielleren Bedingungen tiefbraun, olivgrün bis grün. Ultramikroskopisch ist dieses Sol dem Silberhydrosol vergleichbar. Auch Alkoholsole und Äthersole werden auf ähnliche Weise dargestellt.

Nitride. Reaktionen in flüssigem Ammoniak beschrieb F. F. Fitzgerald[1]). Die blaue Lösung von Cuprinitrat in flüssigem Ammoniak scheidet auf Zusatz von Kaliumamid einen olivgrünen Niederschlag ab, der im Vakuum bei 160° das schwarze Cupronitrid Cu_3N liefert. Dieses explodiert beim Erhitzen an der Luft, ist aber im Vakuum recht beständig. Aus Mercuribromid entsteht unter ähnlichen Bedingungen das Bromnitrid Hg_2NBr.

Das reine Phosphornitrid, P_3N_5, stellten A. Stock[2]) und H. Grüneberg dar, in dem sie ganz reines Pentasulfid, P_2S_5, mit trockenem Ammoniakgas sättigten und schließlich im Ammoniakstrom 8 Stunden lang auf 850° erhitzten. Das Produkt ist weiß bis braunrot (wenn über 850° erhitzt), zerfällt im Vakuum von 760° aufwärts allmählich in Phosphor und Stickstoff und zeigt bei mittleren Temperaturen sehr geringe Reaktionsfähigkeit.

Die Verbrennungswärme des Phosphornitrids fanden A. Stock und Fr. Wrede[3]) für 1 Mol. P_3N_5 bei konstantem Volumen = 473,2 Cal, bei konstantem Druck = 474,7 Cal. Nimmt man die Verbrennungswärme für farblosen Phosphor = 369,4 Cal, für roten Phosphor = 362 Cal, so folgt die Bildungswärme für 1 Mol P_3N_5 zu + 81,5 Cal für farblosen und zu + 70,4 Cal für roten Phosphor.

Aluminiumpulver (sog. Bronze) vereinigt sich nach Fr. Fichter[4]) mit Stickstoff bei 740° zu Nitrid, das ein bläulich graues Pulver ist und mit Wasser nur langsam in Ammoniak und Aluminiumhydroxyd übergeht, in Gegenwart von Alkali aber schnell in diesem Sinne reagiert.

Zur Bestimmung der Stickstoffwasserstoffsäure teilen L. M. Dennis[5]) und H. Isham mit, daß aus neutralen und essigsauren Lösungen quantitativ AgN_3 gefällt werden kann, daß aber Salpetersäure schon in sehr starker Verdünnung lösend wirkt. Als gut kristallisierte Metallsalze wurden dargestellt: $CuN_6 . 2\,NH_3$, tief dunkelgrüne Kristalle; $CuN_6 . 2\,C_5H_5N$, braune Nadeln; $ZnN_6 . 2\,NH_3$, große weiße Nadeln; $NiN_6 . 4\,C_5H_5N$, grüne Prismen, und $NiN_6 . 6\,C_5H_5N$; $CoN_6 . 6\,C_5H_5N$ rote Kristalle. Silbernitrid dagegen kristallisiert aus den Lösungen in Ammoniakwasser unverändert wieder aus.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 656. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2573. — [3]) Ibid., S. 2923. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 54, 322. — [5]) Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 18.

Die freie Stickstoffwasserstoffsäure schmilzt nach den Genannten[1]) bei —80° und siedet gegen 37°, ihr Molekulargewicht, nach der Viktor Meyerschen Methode bestimmt, entspricht der Formel N_3H. Die reine Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur stabil, explodiert aber durch Erschütterung oder schnelle Erhitzung.

Hydrazinchlorat, $N_2H_5ClO_3$, ist nach R. Salvadori[2]) durch Verdampfen der Lösung im Vakuum in Form weißer Blätter zu erhalten, die sich in Wasser sehr leicht lösen, gegen 80° schmelzen und dann äußerst heftig explodieren. Das Perchlorat, $N_2H_5ClO_4$, ist ebenfalls in Wasser sehr leicht löslich, bildet aus Alkohol lange Prismen vom Schmelzp. 131°, die dann ruhig verbrennen, aber durch Stoß explodieren. Durch Wasseraufnahme entstehen Rhomboeder des Hydrates $2\,N_2H_5ClO_4 . H_2O$ vom Schmelzp. 85°.

Aus Hypochlorit und Ammoniak entsteht nach F. Raschig[3]) das Monochloramin, NH_2Cl, z. B. entsprechend der Gleichung $NaOCl + NH_3 = NH_2Cl + NaOH$. Bei niederer Temperatur im Vakuum destilliert dieses Amid der unterchlorigen Säure in Form von schwach gelben, öligen Tröpfchen von Chlorstickstoffgeruch. Es zerfällt in Gegenwart von freiem Alkali in Ammoniak, Stickstoff und Chlorid, kann aber durch Zusatz von Ammoniak und Leim (als negativer Katalysator) in Hydrazinsalz (bis zu 70 Proz. Ausbeute) übergeführt werden.

Bei der Oxydation von Hydrazinsalzen durch Wasserstoffsuperoxyd und auch durch Vanadinsäure entsteht nach A. W. Browne[4]) und F. F. Shetterley stets neben Stickstoff und Ammoniak auch Stickstoffwasserstoffsäure bis zu 13 Proz.

Carbide, Boride, Silicide. Aus den experimentellen Studien von R. Schenck[5]), H. Semiller und V. Falcke über die Reduktion und die Carbidbildung beim Eisen seien folgende Punkte hervorgehoben. Mit kleinen Mengen Eisen und großem Kohlenoxydvolumen entsteht das Gleichgewicht $3\,Fe + 2\,CO = Fe_3C + CO_2$ bei Temperaturen von 672° und 774° genau verfolgbar. Zwischen dem Eisencarbid (Zementit) und dem Kohlendioxyd gilt ferner die Beziehung $3\,FeO + 5\,CO \rightleftarrows Fe_3C + 4\,CO_2$, aber auch $FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO_2$, so zwar, daß die Carbidbildung aus metallischem Eisen, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd nur dann erfolgen kann, wenn Kohlenoxyd mit 96—99 Proz. vertreten ist. Die Bildungswärme des Zementits, Fe_3C, wird bei 650—700° zu + 8940 Cal gefunden, die Wärmetönung der Reaktion $2\,CO = C + CO_2$ zu 34730 Cal.

Die ferromagnetischen Verbindungen des Mangans mit Bor, Antimon und Phosphor untersuchte E. Wedekind[6]). Manganborid

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 458. — [2]) Gazz. chim. ital. 37, II, 32. — [3]) Chem.-Ztg. 31, 926. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3953. — [5]) Ibid., S. 1704. — [6]) Ibid., S. 1259.

MnB entsteht aus den Komponenten im elektrischen Lichtbogen oder aus Manganoxyden und Bor im Leuchtgas-Sauerstoffgebläse. Es ist etwas über $^1/_4$ mal so stark magnetisch wie Eisen. Mangandiborid, MnB_2, aus geschmolzenem Mangan und Bor unter nachträglicher Behandlung mit Chlor bei schwacher Rotglut erhalten, ist wohl nur durch einen Gehalt an MnB ferromagnetisch. Manganantimonid aus Antimon und Manganthermit: MnSb, ist stark ferromagnetisch. $D^{17} = 5{,}6$ leitet in kompakten Stücken die Elektrizität.

Manganphosphide, Mn_5P_2, und Mn_3P_2 sind ebenfalls ferromagnetisch.

Während das Mangansilicid, Mn_2Si, stets unmagnetisch ist, wird nach E. Wedekind[1]) das Carbid, Mn_3C, aus elektrischer Schmelze magnetisch erhalten.

Aus dem unmagnetischen MnAs entsteht durch Erhitzen das magnetische Mn_2As. Das Wismutid, MnBi, ist trotz der diamagnetischen Natur des Bi stark magnetisch. Die Nitride, Mn_3N_2, und Mn_5N_2, zeigen bei Gasglühhitze keinen Ferromagnetismus, wohl aber das im Knallgebläse mit Hilfe von Ammoniak gewonnene Mn_7N_2 (?). Der Paramagnetismus ist demnach nicht nur eine atomistische Eigenschaft, sondern kann auch molekularer Natur sein.

Chromborid, CrB, wurde von E. Wedekind und K. Fetzer[2]) durch aluminothermisches Verfahren bereitet. Es bildet ein silberweißes, kristallines Pulver, $D^{17} = 5{,}4$, Härte fast 8, leitet den elektrischen Strom, ist schwach paramagnetisch (ebenso auch Chromcarbid und das schwarzgrüne Oxyd Cr_5O_9), schmilzt schwieriger als das metallische Chrom. Säuren, auch Königswasser und schmelzende Alkalien greifen wenig an, aber beim Erhitzen mit Natriumsuperoxyd erfolgt Verbrennung zu Chromat und Borat.

Außer diesem Borid stellte B. du Jassonneix[3]) im elektrischen Ofen die Verbindung Cr_3B_2 dar, die eine $D^{15} = 6{,}7$ besitzt und gleichfalls sehr beständig ist.

Bor und Eisen verbinden sich nach B. du Jassonneix[4]) außer zu dem schon bekannten Monoborid, FeB, im Gebläseofen zu Fe_2B: stahlgraue Prismen, $D^{18} = 7{,}37$, an feuchter Luft leicht oxydierbar und im elektrischen Ofen zu FeB_2: gelblich, härter als Quarz, $D^{18} = 5$, langsam oxydierbar.

Auch Nickel und Kobalt liefern außer den einfachen Boriden NiB und CoB noch Co_2B bzw. Ni_2B in stahlgrauen Nadeln von der Dichte 7,9 bzw. in gelblichen Nadeln $D^{20} = 8{,}0$.

Aus Silber (10 Tle.), Silicium (10 Tle.) und Platin (2 Tle.) erhielten P. Lebeau[5]) und A. Novitzky im elektrischen Ofen

---

1) Ber. d. deutsch. physikal. Ges. **4**, 412. — 2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 297. — 3) Compt. rend. **143**, 1149. — 4) Ibid. **145**, 121, 240. — 5) Ibid., S. 241.

feine Prismen des Silicids SiPt, $D^{15} = 11{,}63$, Schmelzp. etwa 1100°, das gegen Säuren und Alkalien ähnliche Beständigkeit wie Platin selbst zeigt.

Beim Zusammenschmelzen von Vanadin mit Kaliumsiliciumfluorid erhielten W. Manchot und H. Fischer[1]) schön ausgebildete, hexagonale Kristalle von Vanadinaluminiumsilicid, $V_8Al_2Si_{13}$.

Aus der Schmelze von Aluminium mit Kaliumtitanfluorid gelang W. Manchot und P. Richter[2]) die Isolierung eines Aluminiumtitanids, Al_3Ti. Harte, silberweiße, glänzende Kristalle.

Durch Reduktion mit Aluminium stellte O. Hönigschmid[3]) außer den schon beschriebenen Siliciden $ZrSi_2$ und $TiSi_2$ auch die entsprechenden Verbindungen von Molybdän, Wolfram, Tantal dar. $MoSi_2$ metallisch eisengraue Prismen, $D^0 = 5{,}88$, widersteht dem Sauerstoff auch in heller Glut. WSi_2 von ähnlichem Äußeren, $D^0 = 9{,}3$, verbrennt im Sauerstoff bei Rotglut. $TaSi_2$ wie $MoSi_2$, $D^0 = 8{,}83$, wird beim Erhitzen im Sauerstoffstrom oxydiert.

Ein Wolframsilicid, Si_2W, entsteht nach Ed. Defacqk[4]) durch kurzes Erhitzen eines Gemisches von 20 Tln. 50 proz. Kupfersilicid und 10 Tln. Wolfram durch einen Strom von 50 Volt und 900 Amp. oder durch Entzündung eines Gemisches von 180 g SiO_2, 45 g WO_3, 250 g S und 200 g Al. Die glänzend hellgrauen Kristalle von $D^0 = 9{,}4$ sind nicht magnetisch und bei 900° an der Luft noch beständig und werden von Salzsäure, Flußsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Königswasser nicht angegriffen.

B. Verbindungen höherer Ordnung.

Halogenosalze. Doppelsalze in organischen Lösungsmitteln stellte L. Cambi[5]) dar, nämlich:

$CuCl_2 . LiCl . H_2CO_2$ in Gestalt von dunkelroten prismatischen Kristallen,
$CuCl_2 . LiCl . CH_3CN$, kleine gelbe Prismen, ferner
$CdJ_2 . 2\,NaJ . 9$ Aceton, große farblose Prismen,
$CoJ_2 . 2\,NaJ . 9$ Aceton, rotbraune zerfließliche Prismen,
$CdJ_2 . 2\,NaJ . 6$ Acetanhydrid, gelbliche Prismen,
$CoJ_2 . NaJ . 6$ Acetanhydrid, ähnlich dem vorhergehenden,
$CoJ_2 . NaJ . 3$ Acetanhydrid, kleine grüne Prismen.

Verbindungen des anscheinend fünfwertigen Chroms fanden R. F. Weinland[6]) und M. Fiederer, als sie CrO_3 in rauchender Salzsäure bei — 20° mit den betreffenden Alkalichloriden zusammentreten ließen:

---

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 357, 129—139. — [2]) Ibid., S. 140—144. — [3]) Monatshefte f. Chem. 28, 1017. — [4]) Compt. rend. 144, 848. — [5]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 16, I, 403. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4042.

$CrOCl_3 . 2 KCl$, granatrote Kombinationen von Prismen und Domen,
$CrOCl_3 . 2 RbCl$, dunkelgranatrote reguläre Oktaeder,
$CrOCl_3 . 2 CsCl$, granatrote Oktaeder,
$CrOCl_3 . 2 NH_4Cl$, granatrote, rhombische oder tetragonale Kristalle.

Aus salzsauren Niob- und Tantalsäurelösungen stellten R. F. Weinland und L. Storz[1]) die folgenden Chloro-niobate und Chlorotantalate dar:

$NbOCl_3 . 2 CsCl$, blaßgelbe, mit Würfeln kombinierte Oktaeder,
$NbOCl_3 . 2 RbCl$, gelbe reguläre Oktaeder,
$NbOCl_3 . C_9H_7N . HCl$, Nadeln oder flache Prismen,
$NbOCl_3 . 2 C_9H_7N . 2 HCl$, $NbOCl_3 . C_5H_5N . HCl$,
$NbOCl_3 . C_5H_5N . HCl . H_2O$, $NbOCl_3 . 2 C_5H_5N . 2 HCl . H_2O$ und
$TaOCl_3 . 2 C_9H_7N . 2 HCl . 2 C_2H_5OH$, sowie ein analoges Pyridinsalz.

Die Bromoniobsalze, $NbOBr_3 . 2 CsBr$, Oktaeder, $NbOBr_3 . 2 RbBr$, Oktaeder, $NbOBr_3 . C_9H_7N . HBr$, flache Prismen, $NbOBr_3 . C_5H_5N . HBr$, sind rot bis orangerot gefärbt.

Iridiumsalmiak, $IrCl_6(NH_4)_2$, löst sich nach E. Rimbach[2]) und F. Korten bei 14,4° zu 0,699 auf 100 Wasser; bei 39,4° zu 1,226; bei 61,2° zu 2,130; bei 69,3° zu 2,824. Durch Einwirkung von gasförmigem Chlor entsteht das glänzend tiefbraune $IrCl_4$. — Iridiumpyridinchlorid, $IrCl_6 . 2 PyH$, und das entsprechende Anilinsalz sind schwarz und kristallisierbar. Auch Kaliumiridiumsesquicyanid, $Ir(CN)_6K_3$, und das Baryum-, Kupfer- und Silbersalz wurden untersucht.

Die Salze von Ruthenium-, Chlor- und Bromwasserstoffsäure, $RuCl_6H_2$ bzw. $RuBr_6H_2$, mit organischen Mono- und Diaminen, untersuchten A. Gutbier[3]) und H. Zwicker.

Doppeloxyde, Sauerstoffsäuren und Sauerstoffsalze. Halogengruppe. Ein vollständiges Schema der Reaktionen zwischen Jod und starker Lauge entwarf A. Skrabel[4]). Danach kann Jod mit Hypojodit zu einer Verbindung NaJ_3O zusammentreten. Die Geschwindigkeit der Jodatbildung ist der zweiten Potenz der Hypojodit- und der ersten Potenz der Jodidkonzentration direkt, der ersten Potenz der Hydroxylionenkonzentration umgekehrt proportional.

Das Berylliumchromat hat B. Glassmann[5]) von der Zusammensetzung $BeCrO_4 . H_2O$ gefunden: rötlichgelbe Kristalle, monokline Kristalle, die durch Wasser in gelbes, unlösliches, basisches Chromat, $BeCrO_4 . 6 Be(OH)_2$, zersetzt werden.

Von normalen Kaliumdoppelchromaten hat M. Gröper[6]) die folgenden dargestellt: $BaK_2(CrO_4)_2$; $SrK_2(CrO_4)_2$; $CaK_2(CrO_4)_2$

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 54, 223. — [2]) Ibid. 52, 406. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 690. — [4]) Monatshefte f. Chem. 28, 319. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2602. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 54, 185.

$+ 2 H_2O$; $MgK_2(CrO_4)_2 + 2 H_2O$; $ZnK_2(CrO_4)_2 + 2 H_2O$; $CdK_2(CrO_4)_2 + 2 H_2O$; $Hg_2K_2(CrO_4)_2$; $PbK_2(CrO_4)_2$; sämtlich gelbe kristalline Substanzen. Die analogen Nickelalkalichromate bilden gelbe Nadeln.

Durch Kochen der Carbonate von Nickel und Kobalt mit CrO_3 in wenig Wasser erhielt S. H. C. Briggs[1]) die entsprechenden Bichromate, $2 NiCr_2O_7\ 3 H_2O$ und $CoCr_2O_7H_2O$. Derselbe hat ferner eine Reihe Verbindungen von Schwermetallbichromaten mit Pyridin dargestellt, z. B. $Ni\,4\,C_5H_5NCr_2O_7$
$(Ag\,3\,C_5H_5N)_2Cr_2O_7$.

Kobaltimolybdate, z. B. $3(NH_4)_2O . CoO . CoO_2 . 12 MoO_3 . 20 H_2O$ und $2(NH_4)_2O . CoO . CO_2 . 10 MoO_3 . 12 H_2O$, sowie die zugehörigen Kalium- und Baryumsalze von grüner bis schwarzgrüner Färbung erhielten C. Friedheim[2]) und F. Keller durch Erwärmen von Kobaltacetat mit Ammon- bzw. Kalium-Paramolybdatlösung in Gegenwart von Persulfat.

Stickstoffgruppe. H. B. Baker und M. Baker[3]) zeigen, daß die Dissoziation des flüssigen Stickstofftrioxyds bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit ausbleibt, so daß unter diesen Bedingungen gasförmiges Stickstofftrioxyd erhalten werden kann. Flüssiges Stickstofftrioxyd hat die Dichte 1,1; die grüne Farbe geht bei -2^0 in Indigblau über, bei -81^0 ist es noch flüssig, erst in flüssiger Luft bildet es tiefblaue Kristalle.

G. S. Jamieson[4]) hat einige Doppel- und Tripelsalze von Cäsiumnitrit mit Nitriten des Silbers, der alkalischen Erden und des Bleies dargestellt. Es werden beschrieben die Doppelsalze $CsAg(NO_2)_2$, $CsBa_2(NO_2)_5$, $Cs_2Ba(NO_2)_4H_2O$, $Cs_2Ca(NO_2)_4H_2O$, $CsSr(NO_2)_3H_2O$ und $CsPb(NO_2)_3H_2O$. Die Tripelsalze: $Cs_3AgBa(NO_2)_6\ 2 H_2O$, $Cs_3AgSr(NO_2)_6\ 2 H_2O$, $Cs_3AgPb(NO_2)_6\ 2 H_2O$, $K_3AgPb(NO_2)_6\ 2 H_2O$.

Bis zu welch auffallendem Grade die sonst gewöhnlichen Eigenschaften der Nitrosogruppen in den Eisennitrososulfiden verborgen sind, geht aus einer Mitteilung von J. Bellucci[5]) und C. Cecchetti hervor. Danach fällt aus einer Lösung des Roussinschen Natronsalzes durch Hydrazinchlorhydrat bei 60^0 das entsprechende Hydrazinsalz, $[Fe_4(NO)_7S_3H]N_2H_4$, in schwarzen, in Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslichen Kristallen. Auch das Hydroxylaminsalz, $[Fe_4(NO)_7S_3H]NH_2OH$, die Phenylhydrazinverbindung und das Semicarbazidsalz, $[Fe_4(NO)_7S_3H]NH_2NHCONH_2$, sind schön kristallisierte beständige Verbindungen, die keinen Umsatz zwischen den Nitroso- und NH_2-Gruppen erkennen lassen.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 56, 246—260. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4301. — [3]) Proc. Chem. Soc. 23, 239—240. — [4]) Amer. Chem. Journ. 38, 614—619. — [5]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15, II, 467.

Über die Struktur der Kobaltinitrite gelangen K. A. Hofmann[1]) und O. Burger zu dem Schlusse, daß die Nitritgruppen den normalen Bau der salpetrigen Säure, nämlich O:N.OH, besitzen.

Neu dargestellt wurde das Äthylammoniumsalz $Co(NO_2)_6(NH_3C_2H_5)_3$: sechsseitige, orangegelbe Platten, die sich bei 0° in Wasser im Verhältnis von 31,7 Salz auf 100 Wasser lösen und deshalb als Fällungsreagens auf Ammonium- und Kaliumsalze dienen. Trotz der formalen Möglichkeit einer inneren Verbrennung kann auf keine Weise Verpuffung oder Explosion herbeigeführt werden, was darauf hinweist, daß bei der Bildung so beständiger Komplexe wie der Nitritokobaltisäure bedeutender Energieaustritt erfolgt.

Als Spezifikum gegen die Schlafkrankheit ist das Atoxyl eingeführt worden. Nach Ehrlich[2]) und Bertheim, wie auch nach E. Fourneau[3]) kommt ihm die Struktur des Natriumanilarsinats zu: $NH_2.C_6H_4.AsO(OH).ONa.4H_2O$, und nicht die eines Arsensäureanilids.

Die Orthoarsensäure existiert nach E. Baud[4]) nur in Lösung und geht bei der Kristallisation auch bei gewöhnlicher Temperatur in das Hydrat der Pyroarsensäure, $H_4As_2O_7.2H_2O$, über, dessen Kristallwasser über Schwefelsäure entweicht.

Die Arsenite und Arseniate des Rubidiums untersuchte A. Bouchonnet[5]): AsO_2Rb, weiß, amorph, von alkalischer Reaktion. AsO_4RbH_2, luftbeständige Tafeln von saurer Reaktion gegen Lackmus, neutraler gegen Helianthin und Phenolphtaleïn. AsO_3Rb, weiße Kristallmasse. $AsO_4Rb_2H + H_2O$, weiße hygroskopische Blättchen, leicht löslich, absorbiert CO^2, reagiert neutral gegen Lackmus und Dimethylorange, alkalisch gegen Phenolphtaleïn. $AsO_4Rb_3 + 2H_2O$, sehr hygroskopische Blättchen von stark alkalischer Reaktion.

Durch elektrolytische Reduktion erhielt Th. F. Rutter[6]) Vanado- und Vanadisalze. Darunter zeichnet sich das dem Doppelsulfat $VSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ entsprechende Vanadosulfat dadurch aus, daß es in Konzentrationen von 0,01 n noch Silbersulfat schnell reduziert. Sauerstoff wird sofort zur Bildung von $V_2(SO_4)_3$ verwendet, und Wasser wird namentlich in Gegenwart von Platin unter H_2-Entwickelung zersetzt. Auch Vanadisalze, V-Sulfat z. B., reduzieren Hg-, Ag- und Cu-Salze. Über die Potentialverhältnisse siehe das Original.

Schön blau gefärbte saure Sulfate mit vierwertigem Vanadin beschrieb G. Gain[7]).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3298. — [2]) Berl. klin. Wochenschr. 1907, S. 982. — [3]) Journ. Pharm. Chim. [6] 25, 528. — [4]) Compt. rend. 145, 322. — [5]) Ibid. 144, 641. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 52, 368. — [7]) Compt. rend. 143, 1154.

Ein rosafarbenes kristallines Hypovanadinsäurehydrat, $V_2O_4 . 2H_2O$, stellte G. Gain[1]) dar, indem er das aus Ammoniummetavanadinat bei Dunkelrotglut hervorgehende Gemisch von V_2O_3 und V_2O_4 in wässeriger Schwefelsäure löste und die azurblaue Lösung zum Kochen erhitzte.

In Gegenwart von überschüssiger Natronlauge vereinigen sich Vanadat und Stannat nach W. Prandtl und O. Rosenthal[2]) zu folgenden Verbindungen: $Na_2SnO_3 . 3Na_3VO_4 . 32H_2O$; $Na_2SnO_3 . 4Na_3VO_4 . 48H_2O$; $Na_2SnO_3 . 5Na_3VO_4 . 64H_2O$; $Na_2SnO_3 . 6Na_3VO_4 . 80H_2O$, als doppelbrechende, rhombische Nadeln von aragonitähnlichem Habitus, die leicht isomorphe Mischungen geben.

Aus den schon früher beschriebenen Alkalivanadinseleniten stellten W. Prandtl[3]) und F. Lustig durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure rote Salze dar: $5SeO_2 . 6V_2O_5 . 4Li_2O . 30H_2O$; $5SeO_2 . 6V_2O_5 . 4(NH_4, Ag)_2 . 12—22H_2O$; $5SeO_2 . 6V_2O_5 . 4Na_2O . 20H_2O$. Versetzt man Lösungen von Alkalivanadaten mit überschüssiger seleniger Säure, so entstehen orangerote Kristallisationen von sehr komplizierter Zusammensetzung.

Sauerstoffgruppe. Ein gemischtes Anhydrid von Schwefeltrioxyd und Stickstoffpentoxyd, $(SO_3)_4N_2O_5$, stellten A. Pictet[4]) und G. Karl aus den Komponenten direkt und auch nach vorangegangener Lösung in Tetrachlorkohlenstoff dar als harte, farblose Kristallmasse vom Schmelzp. 124—125°, die mit Wasser sehr lebhaft in die beiden Säuren zerfällt.

Die Anwendung des Kathodenvakuums zum Trocknen wasserhaltiger Salze empfiehlt F. Krafft[5]). Das ungleiche Verhalten des mit ein und demselben kristallisierten Salze verbundenen Wassers tritt auch hier zutage; denn Halhydratwasser entweicht im Vakuum äußerst langsam, aber es entweicht schließlich auch, z. B. $ZnSO_4 + 7H_2O$ verlor 6 Mol. H_2O nach 15stündigem Stehen, 7 Mol. beim Erhitzen im Vakuum auf 210°. $CuSO_4 + 5H_2O$ verlor nach 60stündigem Stehen über H_2SO_4 in möglichst evakuiertem Exsikkator genau $4H_2O$, rasch $5H_2O$ beim Erhitzen auf etwa 250° im Vakuum.

Die Darstellung von Ammoniumpentacalciumsulfat $(NH_4)_2Ca_5(SO_4)_6 . H_2O$ siehe J. D'Ans[6]).

Die in saurer Lösung kaum nachweisbare Bildung von Cuprosulfat aus Kupfervitriol und metallischem Kupfer wird, wie F. Foerster[7]) und F. Blankenberg fanden, sehr begünstigt durch die Anwesenheit von Ammoniak, weil dieses mit den Cupri- und Cuproionen Komplexe liefert. Isoliert wurde die Verbindung

[1]) Compt. rend. 143, 823. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2126. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 53, 393. — [4]) Compt. rend. 145, 238. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4770. — [6]) Ibid., S. 192. — [7]) Ibid. 39, 4428.

$[Cu(NH_3)_2]_2SO_4 . H_2O$: durchsichtige, farblose Prismen, die Silbernitrat energisch reduzieren, von Wasser und noch schneller von verdünnter Schwefelsäure in metallisches Kupfer und Cuprisalz zerlegt werden und auch bei den Versuchen, das Ammoniak auf trockenem Wege zu entfernen, in gleichem Sinne zerfallen.

Bei der Auflösung von metallischem Chrom in verdünnter Schwefelsäure fand A. Burger[1]), daß bei Siedetemperatur eine rein blaue (Cr^{II}), bei 60° aber eine grünblaue, also viel Cr^{III} enthaltende Lösung entsteht. Dampft man die Chromosalzlösung ein, so wird bei 48 Proz. Gehalt die Gasentwickelung plötzlich sehr lebhaft unter ziemlich vollständigem Übergang in Chromisalz.

Aus alkoholischer Lösung von Chromisulfat gewann A. Colsen[2]) ein in durchscheinend grünen Blättchen kristallisierendes Chromsulfat, $Cr_2(SO_4)_3 . 6H_2O$, dessen frisch bereitete wässerige Lösung kaum $^1/_{40}$ der theoretischen Barytfällung gibt, also die gesamte Schwefelsäure komplex gebunden enthält.

Für das Gleichgewicht in Ammoniumchromalaunlösungen ermittelte J. Koppel[3]), daß von 3,80 g Alaun in 100 g Lösung bei 40° = 48 Proz., bei 55° = 61 Proz. als grünes, die fehlenden Prozente als violettes Chromisalz enthalten sind.

Kristallisierte Arsenodoppelsulfate: $As_2O_3 . 2SO_3 . 2K_2SO_4$, $As_2O_3 . 2SO_3 . CaSO_4$ und $As_2O_3 . SO_3 . PbSO_4$ entstehen nach H. Kühl[4]) durch Auflösen der Komponenten in konzentrierter Schwefelsäure und Abrauchen.

Aus konzentriert schwefelsauren Lösungen kristallisieren nach R. F. Weinland und H. Kühl[5]) Doppelsulfate von Zinnsäure, Titansäure und antimoniger Säure, wie $Sn(SO_4)_3(Ca, Sr, Ba, Pb)_1 . 3H_2O$, $Sn(SO_4)_3K_2$ usw., ferner $Ti(SO_4)_3(Ca, Sr, Ba)_1$ und $Sb_2(SO_4)_4(Sr, Ba)_1 . 6H_2O$. Auch analoge Silbersalze und Verbindungen mit seltenen Erden existieren.

Von der Molybdänsäure leiten sich Doppelsulfate ab, wie z. B. $SO_3 . 2MoO_3 . K_2O . 2H_2O$; $3SO_3 . 2MoO_3 . K_2O . 6H_2O$ und die zugehörigen Ammonsalze.

Kohlenstoffgruppe. Acetylen wird von H. Erdmann[6]) und O. Makowka als analytisches Fällungsmittel vorgeschlagen. Die Reinigung des Gases geschieht durch stark basischen Chlorkalk und dann Bleiacetatlösung. Außer Kupfer, Silber und Quecksilber können auch Palladium und Gold in saurer Lösung gefällt werden, nämlich ersteres als rotbraune Verbindung, letzteres als Metall, während Platin und Iridium gelöst bleiben.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4068. — [2]) Compt. rend. 144, 79. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3738. — [4]) Arch. d. Pharm. 245, 377. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 54, 244, 253, 256, 259. — [6]) Zeitschr. f. anal. Chem. 46, 125, 128, 141, 145.

Osmium fällt nur in Gegenwart von Palladium vollständig.

Trimethylplatinsalze erhielten W. J. Pope[1]) und St. J. Peachy durch Umsetzung von Platinchlorid in Äther mit Magnesiummethylhalogen. Trimethylplatinimethyljodid, $(CH_3)_3PtJ$, kristallisiert aus Benzol in strohgelben Platten und ist gegen Alkalien und Säuren sehr beständig. Durch Einwirkung von Silberoxyd entsteht das farblose, rhombisch dodekaedrisch kristallisierbare, in Wasser unlösliche Hydroxyd, $(CH_3)_3PtOH$. Dieses verbindet sich mit Säuren zu dementsprechenden, meist gut kristallisierten, farblosen Salzen.

Nach J. Dewar[2]) und H. O. Jones zerfällt Eisenpentacarbonyl bei Belichtung nach der Gleichung $2 Fe(CO)_5 = Fe_2(CO)_9 + CO$. Im Dunkeln geht dieser Prozeß zurück, allerdings nur sehr langsam: nach 11 Monaten kaum 92 Proz. Aus Lösungen des Nonacarbonyls in indifferenten Medien werden durch längeres Erhitzen grüne Kristalle des neuen Tetracarbonyls $Fe(CO)_4$ erhalten: Prismen, spez. Gew. 1,994, 18°, widerstandsfähig gegen Laugen und Salzsäure, durch Salpetersäure schnell zerstörbar, wahrscheinlich polymer. In Pyridin geht die Farbe nach Rot hinüber, wobei vermutlich die einfachen Moleküle auftreten.

Kristallisierte Eisenmethylate entstehen nach K. A. Hofmann[3]) und Günther Bugge durch Lösen von Ferroformiat oder Ferroacetat in Methylalkohol und freiwillige Oxydation an der Luft als gelbe, auffallend beständige Kristallpulver: $(CH_3O)_2FeO_2CH$ und $(CH_3O)_2FeO_2C.CH_3$. Äthylalkohol tritt nur zu einem Molekül in Reaktion, wie das rote Acetat $C_2H_5OFe(O_2CCH_3)_2$ zeigt.

Aus dem früher beschriebenen Ferroferriammoniumcarbonat erhielt O. Hauser[4]) durch Einwirkung von heißer Kalilauge in einer Leuchtgasatmosphäre das schwarze Hydrat $Fe_6O_7 . 5 H_2O$ (bei 100° getrocknet), dem bei 300° das Anhydrid $Fe_6O_7 = 4 FeO . Fe_2O_3$ entspricht. Dieses ist im Gegensatz zum Hydrat magnetisch, verliert aber diese Eigenschaft bei höherer Temperatur. Durch Luftsauerstoff werden Hydrat und Anhydrid sehr energisch oxydiert.

Konzentrierte Lösungen von Bleizucker liefern nach Artur Altmann[5]) beim Einleiten von Kohlendioxyd das rhombische normale Carbonat $PbCO_3$. Bei stärkerer Verdünnung aber und nach vorhergehendem Erhitzen zum Sieden fällt das basische Carbonat $2 PbCO_3 . Pb(OH)_2$ in Form von kleinen, durchsichtigen, hexagonalen Blättchen.

Das Stannoformiat $Sn(HCO_2)_2$ erhielt M. Goldschmidt[6]) aus frisch gefälltem $Sn(OH)_2$ und Ameisensäure als weiße, monokline

---

[1]) Proc. Chem. Soc. 23, 86. — [2]) Proc. Roy. Soc. London 79, Ser. A, p. 66. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3764. — [4]) Ibid., S. 1958. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 52, 219. — [6]) Chem.-Ztg. 31, 608.

Kristallmasse, die beim Erhitzen größtenteils im Sinne der Gleichung:

$$3\,Sn(HCO_2)_2 = 3\,CO_2 + 3\,SnO + HCOH + HCO_2CH_3$$

zerfällt und somit die Darstellung von Methylformiat und Methylalkohol aus der Ameisensäure ermöglicht.

Zur Darstellung von Iridiumoxalaten erhitzt C. Gialdini[1]) Iridiumoxyd, $IrO_2\,2\,H_2O$, mit überschüssiger, reiner Oxalsäure. Unter CO_2-Entwickelung erfolgt Reduktion des IrO_2 zu Ir_2O_3, das sich mit der Oxalsäure zu der komplexen Sesquiiridooxalsäure, $Ir(C_2O_4)_3H_3$, vereinigt. Das Kaliumsalz bildet gelbe, trikline Kristalle, $Ir(C_2O_4)_3K_3\,4H_2O$, das Silbersalz gelbe Nadeln — in wässeriger Lösung in 4 Ionen gespalten — das Pyridinsalz rote Blättchen, das Baryumsalz ein hellgelbes, mikrokristallines Pulver.

Beständige Schwermetallsalze von abnormer Farbe liefern nach H. Ley[2]) und F. Müller zwei neue als 2,4,5-Triphenylguanylformamidid und 2,4,5-Triphenylbiformamidid bezeichnete Basen, denen, ähnlich wie dem Biguanid, eine zentrale Imidgruppe eigen ist. Die Kupfer-Cobalt-Nickelsalze sind gegen Alkalien beständig, werden aber durch Säuren leicht zersetzt.

Über anormale Metallsalze der Oxyamidine und über abnorm farbige, komplexe Metallsalze der Säureimide, vgl. Kampfersäureimid, berichten H. Ley[3]), P. Krafft und F. Werner.

Ähnlich wie Biuret verbindet sich auch Succinimid in Gegenwart von Alkali mit Kupferhydroxyd. L. Tschugajew[4]) erhielt die folgenden Verbindungen: $K_2CuSm_4 . 6\,H_2O$, in rötlichen Nadeln; $Rb_2CuSm_4 . 2\,H_2O$, hexagonale Prismen; $Cs_2CuSm_4 . 2\,H_2O$, violettrote hexagonale Prismen; $Na_2CuSm_4 . 5\,H_2O$, hellblaue Nädelchen; $Li_2CuSm_4 . H_2O$, ultramarinblaue Nadeln.

In Probierzylindern aus Kohle durch Heizung im elektrischen Kohlerohrofen hat Gerh. Stein[5]) die Meta- und die Orthosilikate von alkalischen Erden, sowie von Zink, Mangan und Eisen kristallisiert erhalten und ihre Schmelzpunkte bestimmt. Auch Silikate der seltenen Erden $Me_2O_3 . SiO_2$, $Ce_2O_3 . 2\,SiO_2$, Tonerdesilikate und Tonerdedoppelsilikate, wie Nephelin, Anorthit, Spodumen, Leucit, wurden erhalten. Siliciumdioxyd wird bei 1600° zähflüssig, bei 1750° leichtflüssig und sublimiert dann in Form von Tridymit, kristallisiert aber in der Schmelze auch bei langsamer Abkühlung nicht.

Vergleichende Studien über den Hydrolysengrad von Silikat, Stannat, $Sn(OH)_6K_2$, und Plumbat, $Pb(OH)_6K_2$, in wässeriger Lösung führten N. Parravano[6]) und G. Calcagni zu dem Ergebnis, daß die Plumbate in Lösung fast gänzlich in Lauge und

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma 16, II, 648—655. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2950. — [3]) Ibid., S. 697, 705. — [4]) Ibid., S. 1973. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 55, 159. — [6]) Gazz. chim. ital. 37, II, 264.

kolloidale Bleisäure gespalten sind, die Silikate teilweise in Alkali und Monoalkalisilikat zerfallen, die Stannate aber nur bei sehr starker Verdünnung zu hydrolysieren beginnen. Zinn bildet also die stärkste Säure, wie es auch die stärkste Base unter diesen drei Elementen liefert.

Auch die Löslichkeit der gallertigen Kieselsäure in Wasser beruht nach E. Jordis[1]) auf der Gegenwart von Salzkomponenten wie Natrium und Chlor in dem wasserhaltigen Oxyd.

Kolloidale Bleisäure, $PbO_2.aq$, erhielten J. Bellucci[2]) und N. Parravano durch Dialyse der Lösungen von $Pb(OH)_6K_2$, wobei ein Rest von Kalilauge, etwa 2 Proz. K_2O auf 98 Proz. PbO^2, hartnäckig anhaften blieb. Ohne dieses als „Solbildner" wirkende Kali ist die Stabilität der Lösungen wesentlich geringer.

Cyanide, Nitrile usw. Über die blauen Eisencyanverbindungen ist K. A. Hofmann[3]) zu dem Schlusse gelangt, daß für die Farbe bedingend gelten muß die Anwesenheit von zwei- und dreiwertigem Eisen in demselben Molekül. Der leicht erfolgende Valenzwechsel unter den Eisenatomen ermöglicht oszillierende Schwingungen der in den Valenzen sich betätigenden Elektronen und damit die farbbringende Lichtabsorption. In Ruhelage sind alle blauen Eisencyanide als einfache oder polymere Ferrisalze des Ferrocyanwasserstoffs aufzufassen. Einfaches Ferricyanid existiert nicht, auch das einfache Eisencyanür kann niemals gefaßt werden. Sei es, daß Ferrosalz mit Cyankalium, Cyanammon usw. zusammentrifft oder daß Ferrocyanwasserstoff zersetzt wird, stets polymerisiert sich das einfache Eisencyanür für sich oder unter Aufnahme von Cyanwasserstoff bzw. Alkalicyanid zum Ferrocyankomplex $[FeCy_6]''''$. Bei der Reduktion der verschiedenen Sorten von löslichem Berlinerblau $[FeCy_6]Fe^{III}Me^I$ durch Schwefelwasserstoff oder Ammonoxalat im Sonnenlichte entsteht kein Eisencyanür, sondern eine Leukoverbindung $[FeCy_6]Fe^{II}HMe^I$, also ein saures Ferroalkalisalz des Ferrocyanwasserstoffs, das an der Luft zu dem blauen Ferrisalz oxydiert wird, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften dem aus Ferrocyankalium (1 Mol.), Ferrosalz (1 Mol.) in saurer Lösung durch nachfolgende Oxydation entstehenden Blau $[FeCy_6]Fe^{III}K.H_2O$ genau entsprechen.

Das von Monthiers aus ammoniakalischen Lösungen von Ferrochlorid und Ferrocyankalium erhaltene tiefemailleblaue Produkt entspricht gleichfalls diesem Typus und unterscheidet sich nur durch das Vorhandensein von Ammonium statt Kalium gemäß der Formel $[FeCy_6]Fe^{III}NH_4.H_2O$.

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 1, 97. — [2]) Atti R. Accad. dei Lincei [5] 15, II, 542. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 352, 54.



Molybdändoppelcyanide stellte A. Rosenheim[1]) dar:

$Mo(CN)_8K_4 . 2H_2O$; $Mo(CN)_8Tl_4$; $Mo(CN)_8Cd_2 . 8H_2O$;
$Mo(CN)_8Cd_2(NH_3)_4 . 2H_2O$; $Mo(CN)_8Cu_2(NH_3)_4 . 7H_2O$.

Auffallend sind diese Körper namentlich insofern, als sie ein Anion mit acht koordinativen Gruppen enthalten.

Die Struktur der Cyangruppe in den Metallcyaniden läßt sich durch Umsetzung mit Halogenalkyl nicht bestimmen, da hierbei sowohl Nitrile wie Isonitrile auftreten. Nun verglichen K. A. Hofmann[2]) und G. Bugge Acetonitril und Benzonitril einerseits, Phenylisonitril (Carbylamin) und Äthylcarbylamin andererseits hinsichtlich des Verhaltens gegen Metallsalze zunächst gegen Platinchlorürchlorkalium. Dabei ergab sich, daß nur die Carbylamine mit ähnlicher Energie wie Blausäure reagieren, z. B. momentan sehr feste Verbindungen vom Typus $PtCl_2 . 2$ Carbylamin liefern, während die Nitrile langsam einwirken und verhältnismäßig leicht zersetzliche Isomere, $PtCl_2 . 2$ Nitril, bilden.

Auch L. Ramberg[3]) findet, daß die Platinverbindungen des Phenylisocyanids zu den beständigsten, komplexen Platinverbindungen gehören, während die des Benzonitrils weit weniger beständig sind.

Außer dem Platin sind auch Kobalt und Eisen als Chloride imstande, sich mit Carbylaminen zu vereinigen, z. B.:

$CoCl_2 . 2C_2H_5NC$, grüne rhombische Prismen;
$FeCl_2 . 2C_2H_5NC$, tiefgelbe Prismen;
$FeCl_3 . 3C_6H_5NC$, dicke, dunkelgrüne Platten;
$OFe_2Cl_4 . 4C_2H_5NC$, gelbe, dicke Tafeln;
$OFe_2Cl_4 . 5C_2H_5NC$, goldgelbe Rauten.

Komplexe Verbindungen von Dicyandiamid mit Metallsalzen stellten H. Grossmann[4]) und B. Schück dar:

$CuSO_4 . 2C_2H_4N_4 . 4H_2O$, hellblau, kristallinisch;
$CdSO_4 . 2C_2H_4N_4 . 2H_2O$, kurze, farblose, in Wasser lösliche Prismen;
$HgCl_2 . 1C_2H_4N_4$, spitze Nadeln.

Die Beschleunigung der Calciumcyanamidbildung durch Zusätze von Erdalkalichloriden hängt nach G. Bredig[5]), W. Fraenkel und E. Wilke mit der Erniedrigung des Erweichungspunktes des Carbids zusammen. Daneben äußern die Zusätze auch spezifische Wirkung, indem die Chloride mit niederem Molekulargewicht wie Berylliumchlorid und Magnesiumchlorid besonders günstig wirken. Die freien Metalle Ca, Mg, Na sind viel weniger wirksam, so daß für die Stickstoffbindung eine primäre Metallabscheidung nicht in

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 54, 97. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1772. — [3]) Ibid., S. 2578. — [4]) Ibid. 39, 3591. — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 605.

Frage kommt. Die Geschwindigkeit der Stickstoffaufnahme ist im übrigen dem Drucke des Stickstoffs proportional.

Bei vergleichenden Versuchen mit CaF_2, $CaCl_2$ und CaJ_2 fand E. Rudolfi[1]), daß die Stickstoffaufnahme durch die Schmelzung des Zusatzes wesentlich begünstigt wird. Die Bildung von Calciumcarbid aus Kalk und Kohle wird erst merklich bei 1800° mit einem Kohlenoxyddruck von $^1/_5$ Atmosphäre. Gleichzeitig anwesender Stickstoff wird erst sekundär von dem zunächst entstandenen Carbid aufgenommen.

Borgruppe. Über das Knappsche Borultramarin ist J. Hoffmann[2]) zu folgenden Resultaten gelangt. Die Blaufärbung beruht auf teilweisem Ersatz des Sauerstoffs im Borsäuremolekül durch Schwefel, so daß in dem blauen Triborat die Verbindung $(SO_2B_2 . O_3B_2 . O_3B_2 . O)Na_2$, dem gleichfalls blauen Tetraborat die Verbindung $(SO_2B_2 . O_3B_2 . O_3B_2 . O_3B_2 . O)Na_2$ anzunehmen ist. Bei stärkerer Sulfierung dehnt sich der Ersatz von Sauerstoff gegen Schwefel auf ein zweites Molekül B_2O_3 aus, wodurch das tiefblaue Dithioborat $(SO_2B_2 . SO_2B_2 . O_3B_2 . O_3B_2 . O)Na_2$ entsteht.

Dabei können auch Kaliumborate an Stelle von Borax verwendet werden. Die Bläuung der anfangs gelben Schwefelleberschmelzen wird durch spätere Zugabe von alkalientziehenden Mitteln wie SiO_2, B_2O_3, HCl, SO_3, P_2O_5 usw. bei 800—1000° bewirkt, ohne daß Luftzutritt erforderlich wäre.

Kristallisierte Calciumborate untersuchten W. Meyerhoffer und J. H. van't Hoff[3]), nämlich Hexahydrat, $B_2O_4Ca . 6\,H_2O$, längliche Sechsecke, bei 45,5° in Dihydrat übergehend, in Gegenwart von Wasser unterhalb 50° das α-Tetrahydrat, $B_2O_4Ca . 4\,H_2O$ (rechteckig), liefernd. Dies letztere wandelt sich bei etwas höherer Temperatur in die augitähnliche β-Form um. Aus dem Hexahydrat und Borsäure entsteht das Dodekahydrat, $B_6O_{10}Ca . 12\,H_2O$, daraus spontan das Oktohydrat, $B_6O_{10}Ca . 8\,H_2O$ (doppelbrechende Blättchen), dann langsam das Tetrahydrat, $B_6O_{10}Ca . 4\,H_2O$ (kleine Rechtecke). Unter etwas veränderten Bedingungen bilden sich die Glieder der Colemannitreihe: Nonohydrat, $B_6O_{11}Ca_2 . 9\,H_2O$, augitähnlich und daraus durch Erhitzen mit 3 proz. Borsäurelösung bei 100° das Heptahydrat, $B_6O_{11}Ca_2 . 7\,H_2O$.

Erdgruppe. Das von Urbain und Lacombe aus Beryllhydroxyd und Eisessig dargestellte Acetat Be_4Ac_6O hat neben seiner Löslichkeit in organischen Mitteln und seiner ausgezeichneten Kristallisationsfähigkeit (reguläre Oktaeder) die merkwürdige Eigenschaft, bei 110—120° zu sublimieren. An Stelle der früheren Auffassung als basisches Acetat formuliert B. Glassmann[4]) unter

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 54, 170. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 568. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 351, 100. — [4]) Chem.-Ztg. 1907, I, S. 8.

Berücksichtigung des abnormen Verhaltens das Salz als normales Berylliumsalz einer anhydrischen Hexaorthoessigsäure. Auch H. Steinmetz[1]) ist dieser Ansicht; er isolierte eine Pyridinaddition $Be_4(C_2H_3O_2)_6O.(C_5H_5N)_3$ und gewann durch zweistündiges Erhitzen des Salzes mit Essigsäureanhydrid auf 140° das normale kristallisierte Acetat $Be(CH_3CO_2)_2$. Dieses ist in Wasser, Essigsäure, Alkoholen usw. praktisch unlöslich, liefert aber bei langem Kochen mit Wasser und Eindunsten ein amorphes Acetat. Beim trockenen Erhitzen oder Kochen mit Eisessig entsteht wieder das Acetat Be_4Ac_6O.

Das Molekulargewicht von Berylliumpikrat bestimmte B. Glassmann[2]) nach der Gefriermethode in Acetophenon und fand den für zweiwertiges Beryllium erforderlichen Wert.

Erhitzt man Aluminium mit Schwefelmangan oder Schwefeleisen im Schwefelwasserstoffstrom, so entstehen, wie M. Houdard[3]) fand, zwei Thioaluminate: Al_2S_4Mn und Al_2S_4Fe von kubischem und oktaedrischem Habitus ohne Doppelbrechung. Bleibt Schwefelmangan im Überschuß, so kristallisiert die grüne Form des MnS aus. Aluminium und Chrom liefern im Schwefelwasserstoffstrom das rötlich schwarze kristalline Produkt $Al_2S_3 . CrS$.

Seltene Erden. Die Darstellung der Oxysulfide des Zirkoniums und Thoriums gelang O. Hauser[4]) durch Erhitzen der Sulfate im trockenen Schwefelwasserstoffstrom auf mäßige Rotglut. ThOS (gelblich, spez. Gew. 6,44) und ZrOS (hellgelb, spez. Gew. 5,45) entzünden sich leicht an der Luft.

Die experimentelle Nachprüfung älterer Arbeiten durch A. Rosenheim[5]) und P. Frank behandelt die Bildungsweisen der folgenden Zirkonsalze: $ZrOCl_2 . 8H_2O$ und $ZrOBr_2 . 8H_2O$ auch aus stark sauren Lösungen als einzige Produkte. $ZrO(NO_3)_2 . 2H_2O$ und $Zr(NO_3)_4 . 5H_2O$, $ZrO(SO_4H)_2 . 3H_2O . Zr_2O_3Cl_2 . 5H_2O$, $Zr_2O_3(SCN)_2 . 5H_2O$.

Als komplexe Zirkoniumsulfate gelten die leicht hydrolysierbaren Salze: $Zr(SO_4K)_4 . 3H_2O$ und $Zr(SO_4Na)_4 . 4H_2O$. Der aus wässerigen Zirkonylchlorid oder -nitratlösungen durch Oxalsäure gefällte gelatinöse Niederschlag ist Zirkonyloxalat, $ZrO(C_2O_4) . 4H_2O$. Aus einer mit Zirkonhydroxyd gesättigten Oxalsäurelösung kristallisiert über Schwefelsäure in großen klaren Prismen das Salz $Zr_2O(C_2O_4H)_6 . 15H_2O$ und bei Gegenwart von saurem Alkalioxalat $Zr(C_2O_4K)_4 . 5H_2O$. Löst man amorphes Zirkontartrat in wenig Alkali, so kristallisiert nach dem Einengen $ZrO(C_4O_6H_4K)_2 . 3H_2O$.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 54, 217. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3059. — [3]) Compt. rend. 144, 801, 1114. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 53, 74. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 803.

Bestimmungen der Löslichkeit von Zirkonsulfat in Schwefelsäure-Wassergemischen führten O. Hauser[1]) zur Auffindung der Bildungs- und Existenzbedingungen von zwei sauren Sulfaten: $Zr(SO_4)_2 . H_2SO_4 . 3H_2O$ (monokline Nadeln oder Prismen) und $Zr(SO_4)_2 . H_2SO_4 . H_2O$.

Durch Kochen konzentrierter Zirkonsulfatlösungen wird basisches Sulfat $2ZrO_2 . 3SO_3 . 5H_2O$ gefällt, das nach langem Stehen unter Wasser allmählich in $4ZrO_2 . 3SO_3 . 14H_2O$ übergeht. Beim Auflösen von Zirkonhydroxyd in Zirkonsulfatlösungen bildet sich kein Salz, sondern es entstehen kolloidale Lösungen des Hydroxydes, die stets trübe erscheinen und auf Zusatz von Elektrolyten wie Natriumsulfat oder Kochsalz die Zirkonerde als Hydrogel fallen lassen.

Kolloidales Zirkoniumoxydhydrat stellt Artur Müller[2]) dar, indem er frisch gefälltes Zirkonhydroxyd in Zirkonnitrat löst, kocht und dann eindampft. In Wasser quillt der gummiartige Rückstand auf, löst sich dann und verhält sich völlig als + geladenes Kolloid.

An Thorium-Cer-Mischungen machten R. J. Meyer und A. Anschütz[3]) die Beobachtung, daß Mischungen von Thor- und Cernitrat nach dem Glühen bis zur Gewichtskonstanz neben ThO^2 nur CeO^2, also kein Cerooxyd hinterlassen. Behandelt man diese Rückstände mit Jodwasserstoff-Salzsäure, so geht nur ein Teil des Cers in Lösung, während der unangegriffene Rest etwa 7 Proz. Cerdioxyd zurückhält. Diese Maximallöslichkeit von 7 Proz. CeO^2 entspricht der Sättigung von ThO^2 an Cerdioxyd zu homogener fester Lösung. Daß nun für die Lichtemission das Optimum bei 1 Proz. CeO^2 liegt, kann dahin gedeutet werden, daß für die Strahlung nur der in fester Lösung dissoziierte Ceranteil wirksam ist.

C. Ammoniak-, Aquo-, Hydroxo- und andere Molekularverbindungen[4]).

Aus der Lösung von grünem Chromchloridhydrat $[CrCl_2 . (4H_2O)]Cl . 2H_2O$ in konzentrierter Ammonsulfatlösung stellten R. F. Weinland[5]) und Th. Schumann das Doppelsalz $[CrCl_2 . 4H_2O]Cl . 2SO_4(NH_4)_2 + 2H_2O$ in großen, grünen, sechsseitigen Tafeln dar. In Gegenwart von Schwefelsäure scheidet sich ein analoges saures Salz ab. Mit Salmiak und Salzsäure verbindet sich das grüne Chlorid zu dem Salze $[CrCl_2 . 4H_2O]Cl . 2NH_4Cl + 2H_2O$, grüne, vierseitige, rechtwinklige Tafeln, die beim Erwärmen rot werden.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 54, 196. — [2]) Ibid. 52, 316. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2639. — [4]) Siehe den theoretischen Teil am Schlusse. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3767.

Läßt man eine Lösung von grünem Chromchloridhydrat einige Zeit bei Zimmertemperatur verweilen, so geht nach R. F. Weinland[1]) und Th. Schumann dieses Dichlorsalz allmählich über die Monochlorverbindung in das violette Salz über. Durch Schwefelsäure wird das entsprechende grüne Monochlorochromsulfat $[CrCl(H_2O)_5]SO_4 . 3 H_2O$ in plattenförmigen Kristallen abgeschieden. Auch Benzol- und Phenolsulfosäure liefern entsprechende Salze.

Die verschiedene Bindungsweise der Chloratome im violetten und grünen Chromchlorid haben Werner[2]) und Gabrer schon früher bestimmt. F. Jost[3]) wies neuerdings mit Hilfe der Siedepunktserhöhung in methylalkoholischer Lösung nach, daß auch die Wassermoleküle in beiden Salzen verschiedene Bedeutung haben: beim Auflösen des grünen Hydrats entstehen 8 wirksame Moleküle, aus dem violetten nur 4 bis 5.

Bei der Umwandlung von grünem Chromichlorid in das blaue Salz übt die Temperatur der wässerigen Lösung sehr großen Einfluß auf die Schnelligkeit aus, mit der das Gleichgewicht erreicht wird. Niels Bjerrum[4]) fand, daß pro 10^0 Temperatursteigerung die Geschwindigkeit fast auf das Vierfache steigt. Als Zwischenprodukt tritt ein Monochlorochromichlorid auf.

Durch Abdampfen von CrO_3 mit Bromwasserstoffsäure bis unter das Gewicht von $CrBr_3 . 6 H_2O$ und nachträgliches Zufügen von Wasser erhielt Niels Bjerrum[5]) das Dibromochromibromid $[Cr(H_2O)_4 Br_2]Br$ von grüner Farbe. Auch die anderen grünen Salze $[Cr(H_2O)_4Br_2]Cl . 2 H_2O$ und $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Br$ wurden dargestellt. Merkwürdig ist, daß dieses und namentlich auch das längst bekannte grüne Chlorid $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl . 2 H_2O$ im Vakuum über P_2O_5 4 Wassermol. verliert und in ein rotes Salz übergeht, das sehr hygroskopisch ist und in wässeriger Lösung gelbgrün, später blauviolett wird. Bei 155^0 im HCl-Strome kann man $5^1/_2$ Mol. Wasser austreiben; der rote Rückstand löst sich danach in Wasser kolloidal.

Das Trichlorotripyridinchrom $\left[Cr\begin{matrix}Cl_3\\Py_3\end{matrix}\right]$ erhielt P. Pfeiffer[6]), indem er Chromichloridhydrat in Pyridin löste, mit Wasser fällte, das grüne Pulver mit Salzsäure extrahierte, den Rückstand in konzentrierter Salpetersäure löste und mit Wasser fällte. Durch Umkristallisieren aus Pyridin wird diese in Wasser unlösliche Verbindung rein erhalten. Die Chloratome zeigen keinen Ionencharakter.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3091. — [2]) Ibid. 34, 1579. — [3]) Ibid. 39, 4327. — [4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 59, 581. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2915, 2917. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 55, 97.

P. Pfeiffer[1]) hat gefunden, daß den beiden Dirhodanatorhodaniden, die bei Einwirkung von Äthylendiammin auf Kaliumchromrhodanid entstehen, $[Cr\,en_2(SCN)_2]SCN$, zwei Reihen nach Kristallgestalt, Löslichkeit und Farbe verschiedener Salze entsprechen. Beim Ersatz von SCN zu Cl entstehen das violette und das isomere graugrüne Chlorsalz $[Cr\,en_2Cl_2]X$, durch Einschieben von H_2O zwischen Cr und das intraradikale Cl gehen beide Salzreihen in isomere Diaquosalze über. Besonders eingehend wurden hier die Bromide $[Cr\,en_2(OH_2)_2]Br_3 + 2\,H_2O$ untersucht, die ihrerseits durch Eindampfen mit HBr in die den Chlorosalzen entsprechenden Bromosalze zurückverwandelt werden können. Beim Behandeln der Diaquosalze mit Basen werden diese in isomere Hydroxosalze übergeführt $[Cr\,en(OH_2)OH]X_2$. Zur Bestimmung der Konfiguration dieser isomeren Reihen geht Pfeiffer von den Diolsalzen aus, deren Konstitution er zunächst ableitet. Die roten Hydroxoaquoverbindungen gehen beim Erhitzen unter H_2O-Abspaltung in die blauvioletten Diolsalze über:

$$X_2\left(en_2Cr\begin{matrix}H\\O\\ \\O\\H\end{matrix}Cr\,en_2\right)X_2.$$

Aus dem beim Schmelzen von Kaliumbichromat mit Rhodanammon leicht zugänglichen Salz $\left[Cr\begin{matrix}(SCN)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]K$ stellten A. Werner[2]) und J. Dubsky zunächst das Bromid $[Br_2Cr(NH_3)_2(OH_2)_2]Br$ dar. Durch Einwirkung von Pyridin entsteht daraus Dihydroxodiaquodiamminchromibromid $[(OH_2)_2Cr(NH_3)_2(OH)_2]Br + 1\,H_2O$ (hell-lila gefärbt), ebenso das Chlorid; das Jodid erscheint hellrotviolett, das Rhodanat rosafarben. Aus der wässerigen Lösung wird das Bromid durch Bromkalium wieder gefällt, nicht mehr aber, wenn Bromwasserstoff zugegen ist, weil dann Aquosalz entsteht.

Diaquotetramminchromisalze erhielt P. Pfeiffer[3]) aus dem Chloroaquotetramminchlorid $[Cr(NH_3)_4(OH_2)Cl]Cl_2$, das in wässeriger Lösung mit Pyridin und Natriumdithionat zunächst das rote Salz $[Cr(NH_3)_4(OH_2)OH]S_2O_6$ liefert, welches durch Mineralsäuren in das betreffende Diaquosalz übergeht. Das Chlorid $[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2]Cl_3$ ist ziegelrot gefärbt, wirkt mit den drei Chloratomen ionenbildend und verliert unter der Einwirkung von Pyridin 1 Mol. Chlorwasserstoff, so daß Hydroxoaquosalz $[Cr(NH_3)_4(OH_2)OH]Cl_2$ entsteht. Ganz analog ist das Bromid, während starke Salpetersäure ein orangefarbenes saures Nitrat liefert.

Dirhodanatotetramminchromisalze stellten P. Pfeiffer[4]) und

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **56**, 261—278. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 4085. — [3]) Ibid., S. 3126. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **55**, 361.

M. Tilgner aus Rhodankalium und Chloroaquotetramminchlorid dar: $[Cr(NH_3)_4(SCN)_2]Cl$ (ziegelrot), ebenso das Bromid, Nitrat und Sulfat; das Rhodanid selbst ist dunkelorangerot gefärbt. Durch Chlor in wässeriger Lösung erfolgt Rückbildung von Chloroaquotetramminsalz.

Die Annahme, daß Wasser Doppelmoleküle H_4O_2 bildet, ist physikalisch wohl begründet. Demgemäß steht zu erwarten, daß auch in Hydraten solche Doppelmoleküle H_4O_2 vorkommen. Werner hat schon bei Besprechung der Salze mit abnorm hohem Wassergehalt, z. B. der Alaune, darauf hingewiesen, und P. Pfeiffer[1]) hat kürzlich eine interessante Reihe von Bisaquosalzen aufgefunden. Aus dem orangeroten Bromid (1) $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Br_3$, entsteht in wässeriger Bromwasserstofflösung das violettrote Salz (2) $[Cr\,en_2(O_2H_4)Br]Br_2$, und daraus bei 100° die violette wasserfreie Verbindung (3) $[Cr\,en_2Br_2]Br$. Entsprechend der Annahme, daß in dieser Gruppe zwei Wassermoleküle je nur eine Koordinationsstelle im Komplex einnehmen, verhalten sich die Bromatome, wie aus den Formeln ersichtlich. Bei der Einwirkung von Pyridin auf (1) erhält man das rote basische Bromid $[Cr\,en_2(O_2H_4)OH]Br_2$, das durch Bromwasserstoffsäure wieder in (1) übergeht.

Mehrkernige Metallammoniake sind nach A. Werner[2]) die in glänzend braunschwarzen Kristallen auftretenden Produkte der Einwirkung von Ammoniakwasser auf Chloroaquotetrammin- und Diaquotetramminkobaltisalz. Das entsprechende Glied mit Äthylendiamin scheidet sich aus äthylendiaminhaltigen Lösungen von Kobalt nitrat an der Luft ab. Die Molekularformel dieser Salze $[Co_4O_6H_6A_{12}]X_6$ läßt sich auflösen unter Berücksichtigung der Tatsache, daß auf drei $(HOCoA_4)X_2$ ein $Co(OH)_3$ nachweisbar ist und daß bei der Spaltung mit Säuren cis-Diaquotetramminsalze entstehen. Die Konstitutionsformel:

$$Co\left[<^{OH}_{OH}>(Co\,A_4)\,X_2\right]_3 \quad \text{oder} \quad \left[Co\left(^{HO}_{HO}Co\,A_4\right)_3\right]X_6$$

worin die Hauptvalenzen durch —, die Nebenvalenzen durch ····· gezeichnet sind, läßt diese Klasse als Kobaltisalz $[Co(OH_2)_6]X_3$ erkennen, in dem die sechs Wassermoleküle durch drei Moleküle $\left[^{HO}_{HO}Co\,A_4\right]X$ ersetzt sind. Dabei wird $\left[Co\left(^{OH}_{OH}Co\right)_3\right]$ als Hexoltetrakobaltiradikal bezeichnet, im übrigen das bekannte Nomenklaturprinzip beibehalten: also Dodekamminhexoltetrakobaltisalze für $\left[Co\left(^{HO}_{HO}Co\,Am_4\right)_3\right]X_6$ und Hexaäthylendiaminhexoltetrakobaltnitrat für $\left[Co\left(^{HO}_{HO}Co\,en_2\right)_3\right](NO_3)_6$ gebraucht.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3828. — [2]) Ibid., S. 2103.

Eine neue, ebenfalls zu den Olmetallammoniaken gehörige Reihe von Salzen hat Werner[1]) erhalten, wenn äthylendiaminhaltige Lösungen von Kobaltosalzen der Luftoxydation unterworfen werden. Die Farbe der Salze, Chlorid, Sulfat, Dithionat, Chloroplatinat ist bläulichrot, das Jodid bräunlichrot. Spaltung, Ionisation, Wassergehalt von mindestens 2 Mol. führt zu folgendem Konstitutionsbild $\left[Co^{II}\begin{matrix}(OH_2)_2\\ \left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}>Co\,en_2\right)_2\end{matrix}\right]X_4$.

Nach vielen Versuchen ist Werner[2]) jetzt zu löslichen Verbindungen des Salzes $\left[\begin{matrix}HO\\H_2O\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]SO_4$ gelangt unter der lösenden Einwirkung von Ammonsalzen. Chlorid und Bromid dieser neuen Reihe $\left[(H_3N)_4Co<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}>Co(NH_3)_4\right]X_2 + 4\,H_2O$ bilden dunkelrubinrote Kriställchen, das Nitrat einen hellcarminroten, das Rhodanat einen violettdunkelrubinroten Niederschlag, Dithionat und Sulfat violette Nädelchen.

Nachdem Werner[3]) schon früher gezeigt hat, daß gewisse Metallhydroxylverbindungen mit ihren Hydroxylgruppen in komplexe Verbindungen eintreten können, so war zu erwarten, daß den Hexol-, Tetrol-, Diolverbindungen der Kobaltammoniake auch NH_3-freie Verbindungen mit den komplexen Radikalen

$$\left[Me\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Me\right)_3\right] \quad \left[Me\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Me\right)_2\right] \quad \left[Me\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Me\right)\right]$$

entsprechen. Für diese seine Vermutung fand Werner eine weitgehende Bestätigung beim Studium der basischen Salze. Einige Hexolsalze mit vier gleichen Metallatomen seien hier herausgegriffen

$$\left[Ca\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Ca\right)_3\right]Cl_2 + 13\,H_2O; \qquad \left[Zn\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Zn\right)_3\right]SO_4 + 3, 5, 7\,H_2O$$

$\left[Cu\left(\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Cu\right)_3\right]Cl_2$ Atakamit. Zu den Komplexsalzen der Hexolsalze gehören aus der Gruppe des Schweinfurter Grüns $\left[Cu\left(\begin{matrix}AsO_2\\AsO_2\end{matrix}Cu\right)_3\right]$ $(OCOH)_2$, ferner die Phosphat-, Arseniat-, und Vanadatapatite, z. B.

$$[Ca_3(PO_4)_2]_3\,CaF_2$$
$$[Ca_3(AsO_4)_2]_3\,CaF_2,\ [Ca_3(VO_4)_2]_3\,CaF_2 \text{ usw.}$$

Die roten Salze, die sich bei der Luftoxydation von ammoniakalischer Kobaltnitratlösung auf Zusatz von H_2SO_4 abscheiden und

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4426—4434. — [2]) Ibid., S. 4434—4441. — [3]) Ibid., S. 4441—4449.

die von Werner[1]) als Imidooctammindioldikobaltisalze bezeichnet wurden, hat derselbe einer erneuten Untersuchung unterzogen und entscheidet sich zugunsten der isomeren Amidoform, nachdem der Beweis für das Vorhandensein der Imidogruppe nicht gelingt. Für die Salze also der Form $\left[(H_3N)_4\,Co{<}{}^{OH}_{NH_2}{>}Co\,(NH_3)_4\right]X_4$ schlägt Werner die Bezeichnung Octammin-μ-aminool-dikobaltisalze vor. Die Farbe dieser Salzreihe Chlorid, Bromid, Nitrat, Sulfat, Dithionat und Rhodanat spielt in dunkelroten Tönen. Ebenso wie die Diolsalze sich durch konzentrierte HCl in Diaquotetrammin- und Diacidotetramminsalz spalten lassen, kann auch die Spaltung der Olbrücke der beschriebenen Salze durch konzentrierte Halogenwasserstoffsäuren, z. B. HCl, zur Verbindung $\left[\binom{H_2O}{H_3N}_4 Co\,.\,NH_2\,.\,Co \binom{Cl}{NH_3}_4\right]X_4$ Acidoaquooctammin-μ-aminodikobaltisalze herbeigeführt werden.

Die Stereoisomerie, die bei den Tetramminverbindungen bisher nur für die Dinitrito- und Disulfitosalze nachgewiesen werden konnte, fand Werner jetzt auch bei den Dichloroverbindungen. Während die bisher bekannten Dichloroverbindungen $[Cl_2Co(NH_3)_4]X$ grüne Praseosalze sind, entsteht bei der Spaltung der oben angeführten Octammindioldikobaltisalze das blaue Chlorid der isomeren Violeoammoniaksalzreihe.

Zur Reinigung wird dieses in das unlösliche Dithionat übergeführt, von dem aus sich Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat, Sulfat sämtlich in blauen Kristallen erhalten lassen. Die Beständigkeit der Salze in wässeriger Lösung ist geringer als die der entsprechenden Praseosalze.

Die Untersuchungen der Olmetalle lieferten Werner[2]) tieferen Aufschluß über eine Verbindungsreihe schon früher beschriebener roter Salze, die auf 2 Co 6 NH_3 aber nur drei Säurereste enthielten. Die neue Formulierung $\left[(H_3N)_3\,Co\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}Co\,(NH_3)_3\right]X_3$ wird bewiesen durch die Spaltung mit konzentrierter Salzsäure.

Cis-Trans-Isomerie, bedingt durch die räumlich verschiedene Stellung der zwei Ammoniakmoleküle, beobachteten A. Werner[3]), F. Bräunlich, E. Rogowina und Chr. Kreutzer bei den Diäthylendiamminkobaltisalzen $[Co\,(NH_3)_2\,en_2]\,X_3$.

Analog den Äthylendiaminverbindungen haben A. Werner[4]),

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4605—4615. — [2]) Ibid., S. 4834—4844. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 351, 65. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2225.

und A. Fröhlich stereoisomere Dichlorodipropylendiaminkobaltisalze gefunden.

Die Salze der Transreihe $[Cl_2Co\,pn_2]X$ sind grasgrün gefärbt und im Gegensatz zu den äthylendiaminhaltigen Körpern sehr leicht löslich. Das Chlorid und das Dithionat der Cisreihe sind violettrot gefärbt.

Die stereoisomeren Diaquodiäthylendiaminkobaltisalze $[(H_2O)_2 . Co\,en_2]X_3$ untersuchten A. Werner[1]) und G. Jantsch. Das aus äthylendiaminhaltiger Kobaltnitratlösung an der Luft sich abscheidende Nitrat wird mit konzentrierter Salzsäure überschichtet und so das rote Chlorid $[(H_2O)_2 Co\,en_2]Cl_3$ der Cisreihe gewonnen. Durch kurzes Kochen der Lösungen mit etwas Kalilauge und darauf folgendes Neutralisieren werden die isomeren bräunlichrosa gefärbten Transverbindungen dargestellt. Diese gehen unter der Einwirkung von salpetriger Säure in 1, 6-Dinitro(Croceo)-salze über, während die Cisverbindungen hierbei 1, 2-Dinitro(Flavo)-salze liefern. Speziell erwähnt seien: cis-Diaquodiäthylendiaminchlorid $[(H_2O)_2 Co\,en_2]Cl_3 + 2H_2O$, rubinrote Kristalle, ähnlich das Bromid trans-Diaquodiäthylendiaminchlorid $[(H_2O)_2 Co\,en_2]Cl_3 + 2H_2O$, glänzend rotbraune, nadelige Kristalle; das zugehörige Bromid bildet blaßviolettbraune Blättchen.

Isorhodanatoaquotetramminkobaltsalze erhält man nach Zinggeler[2]) und A. Werner aus Diaquotetramminkobaltsulfat und Rhodanammon in essigsäurehaltigem Wasser. Die Salze $[H_2O . SCN . Co(NH_3)_4]X_2$ sind hellrot bis dunkelbraunrot gefärbt. Das Nitrit geht bei 70—80° in eine Nitroverbindung über, deren Bromid, Jodid und Nitrat $[SCN . O_2N . Co(NH_3)_4]X$ fleischfarben erscheinen.

Vom Äthylendiamin leiten sich ab Chlororhodanato- und Dinitritodiäthylendiaminsalze $[Cl.NCS.Co\,en_2]X$ und $[(ONO)_2Co\,en_2]X$, letztere in raumisomeren Formen der 1, 2- und der 1, 6-Stellung. Pyridin und Ammoniak enthalten die Dinitritodipyridindiamminkobaltisalze $[1, 6\text{-}(ONO)_2 . Co\,Py_2(NH_3)_2]X$ und die damit struktur- (in betreff des Nitritrestes)isomeren Dinitrodipyridindiammine $[1, 6\text{-}(O_2N)_2 . Co\,Py_2(NH_3)_2]X$.

Eine sehr merkwürdige Art von Salzbildung hat A. Werner[3]) bei den basischen Aquoamminkobaltsalzen erkannt. Diese, z. B. $\left[Co\begin{matrix}OH\\am_5\end{matrix}\right]X_2$, $\left[Co\begin{matrix}OH\\aq\,am_4\end{matrix}\right]X_2$ und $\left[Co\begin{matrix}OH\\aq\,en_2\end{matrix}\right]X_2$ zeigen ein ähnliches Verhalten wie freie Hydroxylionen, reagieren gegen Lackmus basisch und binden Wasserstoffionen unter Bildung von Aquosalzen $\left[Co\begin{matrix}OH\\aq\,en_2\end{matrix}\right]X_2 + H.X = \left[Co\begin{matrix}OH_2\\aq\,en_2\end{matrix}\right]X_3$, werden aber durch Py-

[1]) Ber. d. deutsch chem. Ges. 40, 262. — [2]) Ibid., S. 765. — [3]) Ibid., S. 272.

ridin oder Alkali aus diesen Salzen zurückgebildet. Je nach der räumlichen Lagerung (1,2- oder 1,6-Stellung) der Wassermoleküle und je nach der Zahl und Art des Ammins zeigen sich deutliche Unterschiede in der Basizität.

Der nach dem Schema $\left[Co\overset{\cdot OH}{\underset{R_5}{}}\right]X_2 + HX \rightleftarrows \left[Co\overset{\cdots OH_2}{\underset{R_5}{}}\right]X_3$ stattfindende wechselseitige Übergang von Haupt- in Nebenvalenz ist auch bei reinen Hydraten (z. B. Chromhydroxyd) nachzuweisen und vielleicht auch für die organischen Oxoniumsalze anzunehmen. Zur speziellen Untersuchung dienten $\left[\begin{matrix}(1)\,HO \\ (2)\,H_2O\end{matrix} Co\,en_2\right]Cl_2 + H_2O$, dunkelrote kristalline Masse, das Bromid hellrot, Jodid braunrote Nadeln, Dithionat violettrote nadelige Kristalle. $\left[\begin{matrix}(1)\,HO \\ (6)\,H_2O\end{matrix} Co\,en_2\right]Cl_2$, perlmutterglänzende, blaßbläulichrote Blättchen, Bromid hellrot, Jodid rötlich chamoisfarbene Blättchen, in Alkali mit blauroter Farbe löslich, Dithionat blaßrötlichlilafarbiges, in Wasser blaurot gefärbtes Salz.

Aus Diaquotetramminkobaltchlorid nimmt konzentriertes Ammoniak ein Säureäquivalent fort und so entstehen Hydroxoaquotetrammine, z. B. $[(NH_3)_4Co(OH_2)OH]Cl_2$, das beim Fällen der konzentrierten Lösungen mit Neutralsalzen Bromid, Nitrat, Sulfat, Dithionat von purpurner bis blauer Farbe liefert. In wässeriger Lösung reagieren diese Verbindungen alkalisch und zersetzen Ammonsalze.

Aus Aquonitrotetramminsalzen und konzentriertem Ammoniak entstehen die Hydroxonitrotetrammine, z. B. $[(NH_3)_4Co(NO_2)OH]Cl$, ebenso wie das Bromid und Nitrat rot gefärbt. Merkwürdigerweise sind diese Salze trotz der Nitrogruppe in wässeriger Lösung starke Basen, die aus Silbernitrat Silberoxyd abscheiden und Ammonsalze, wie Sulfat und Nitrat, unter Rückbildung von Aquosalzen zersetzen. Mit Ammonchlorid, -bromid und -jodid aber entstehen kristallisierte gelbe, schwach alkalisch reagierende Salze, wie $[(NH_3)_4CoCl(NO_2)OH]_2HCl + 4H_2O$. Hier ist die Valenz des Kobaltiatoms durch Cl, NO_2, OH gesättigt; daß trotzdem noch Säure gebunden wird, rührt von der Hydroxylgruppe her, die Oxoniumsalz (und zwar in diesem Falle das anormale mit 1 HCl auf 2 OH) bildet. Durch Einwirkung konzentrierter Säuren erhält man Aquonitrosalze, z. B. $[(NH_3)_4Co(NO_2)OH_2]Cl_2$, als gelbes stark saures Kristallpulver. Das Bromid geht durch Wasser in das Esohydrat $[(NH_3)_4CoNO_2Br]Br + H_2O$ also mit extraradikalem Wasser über.

Dihydroxotetramminplatinichlorid $[(NH_3)_4Pt(OH)_2]Cl_2$ stellte A. Werner[1]) durch Oxydation von Tetramminplatochlorid mittels

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4093.

Hydroperoxyd dar. Dieses wie auch das analoge Bromid und Sulfat haben keine Fähigkeit mehr, Säure zu binden, sie gehen nicht in Aquosalze über. Es kommt also dem Sauerstoffatom in den Hydroxosalzen [MOH] X, je nach der speziellen Natur von M, eine sehr verschiedene Fähigkeit zu, sich mit Wasser zu vereinigen und dadurch basenbildend zu wirken.

Hydroxopentamminkobaltisalze entstehen nach Werner[1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Aquopentamminsalze:

$$[(NH_3)_5 CoOH_2] X_3 + NH_3 = [(NH_3)_5 CoOH] X_2 + NH_4X.$$

Das Nitrat $[(NH_3)_5 CoOH](NO_3)_2 + H_2O$ bildet blutrote Nadeln, das Chlorid glänzende in Wasser mit blauroter Farbe lösliche Schüppchen. Das Jodid ist violett, das Dithionat karminrot. Da die Aquopentamminsalze in wässeriger Lösung sauer, die Hydroxosalze aber basisch reagieren, so bildet sich ein Gleichgewichtszustand:

$$[(NH_3)_5 CoOH_2] Cl_3 \rightleftarrows [(NH_3)_5 CoOH] Cl_2 + HCl,$$

in dem Werner die Salzsäure als eine Oxoniumverbindung $[H(OH_2)n]Cl$ auffaßt, so daß hier die Wassermoleküle mit der Hydroxogruppe des Kobalts um die Oxoniumsalzbildung konkurrieren.

Leitet man Kohlensäure in die wässerigen Lösungen der Hydroxosalze, so entstehen die karminrot bis violettrot gefärbten Bicarbonatopentammine, z. B. $[(NH_3)_5 CoOCO_2H](NO_3)_2$, und hieraus durch Ammoniak Carbonatosalz, z. B. $[(NH_3)_5 CoCO_3] NO_3$. Auch mit Essigsäureanhydrid und mit Propionsäureanhydrid ließen sich analoge Acetato- bzw. Propionatopentammine gewinnen.

Aus Dichlorodiaquodiamminkobaltchlorid $[(H_2O)_2CoCl_2(NH_3)_2]Cl$ und Pyridin entsteht nach A. Werner[2]) das Hydroxoaquodipyridindiamminsalz $[HO, H_2OCoPy_2(NH_3)_2] Cl_2$, dessen wässerige Lösung gegen Lackmus schwach alkalisch reagiert. Demgemäß wirkt Salzsäure ein unter Bildung des Diaquochlorides $[(H_2O)_2 CoPy_2(NH_3)_2]Cl_3$, eine Reaktion, die durch Pyridin rückgängig gemacht wird und die sich schon in der wässerigen Lösung kundgibt durch stark saure Reaktion (Hydrolyse). Durch doppelten Umsatz werden auch Nitrat und Bromid erhalten. Für die zwei Wassermoleküle ist die 1, 6-Stellung anzunehmen.

J. Sand[3]) und G. Böckman behandelten die schwarzen Nitrososalze, $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}Cl_4$, mit alkoholischer Jodlösung. Aus dem grünen Rohprodukt werden durch JK, HCl, HNO_3 mehrkernige, apfelgrün gefärbte Kobaltipentamine von der Form $[Co_3J_2Cl(NH_3)_{15}]X$ gebildet.

Eine Reihe von sehr beständigen Verbindungen des Dimethyl-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4098. — [2]) Ibid., S. 468. — [3]) Ibid., S. 4497—4504.

glyoxims mit Kobaltamminen beschrieb Tschugajew[1]: z. B. $[CoNH_3BrD_2H_2]$ glänzend rötlichbraun; $[CoNH_3(NO_2)D_2H_2]$; $[Co2NH_3D_2H_2]NO_3$; $[CoNH_3JD_2H_2]$ dunkelbraun; $[CoPyXD_2H_2]$ wo für X die Reste der Cyan-, Rhodansäure, wie auch der Stickstoffwassersäure eingeführt wurden.

Durch elektrolytische Reduktion einer NH_4-Molybdatrhodanammoniumlösung und Kristallisierenlassen derselben gewinnen J. Sand und Johanna Maas[2]) die Grundsubstanz einer Salzreihe $[Mo(SCN)_6(NH_3)_3H_2O]H_2\,3\,H_2O$, von der schon ein Zn-Salz beschrieben ist, als gelbe Nadeln. Diese vermögen sich mit Äthylalkohol, Propylalkohol, Essigsäure und Propionsäure zu verbinden, ebenso mit Äthylendiamminhydrat. Das Molybdän scheint in den gelben Komplexrhodaniden vierwertig zu sein.

Die Beständigkeit von Metallamminverbindungen mit Kupfer, Silber, Platin, Nickel hängt nach L. Tschugajew[3]) von der Anzahl der nichtsubstituierten Wasserstoffatome am Stickstoff ab. Bei sekundären und tertiären Aminen ist die Komplexbildung sehr geschwächt.

Mit Nickelsalz verbindet sich, wie Tschugajew[4]) und Surenjanz fanden, sehr charakteristisch das Oxalendiamidoxim $(HON:)(H_2N)C.C(NH_2)(:NOH)$ zu $Ni(OxH)_2.2\,H_2O$: orangerot, in den üblichen Lösungsmitteln kaum löslich, bei 270° verpuffend und zu $[Ni\,3\,OxH_2]Cl_2$: blauviolette Nadeln, in Wasser zuerst mit bläulicher Farbe löslich, dann die orangerote Verbindung liefernd, bei 230° verpuffend.

Aus reinem links drehenden Propylendiamin stellten L. Tschugajew[5]) und W. Ssokolow optisch-aktive Komplexsalze dar: $[Pt.2\,Pn]Cl_2$, $[M]_D + 192,0°$; $[PtPn.2\,NH_3]Cl_2$, $[M]_D + 94,14°$; $[PtPn$ Äthylendiamin$]Cl_2$, $[M]_D + 96,28°$; $[PtPn$ Trimethylendiamin$]Cl_2$, $[M]_D + 97,70°$; $[Pd.2\,Pn]Cl_2$, $[M]_D + 258,1°$; $[Ni\,3\,Pn]Cl_2 + 2\,H_2O$, $[M]_D + 54,9°$. Obwohl also die Base und ihr Chlorhydrat links drehen, sind diese Verbindungen alle sehr stark rechtsdrehend, wobei das Metallatom im Sinne der Reihe Pd, Pt, Ni abnehmend die Drehung beeinflußt.

Nach Joly ist das Ammoniumruthenchlorid eine Nitrosoverbindung $[RuNOCl_5](NH_4)_2$. A. Werner[6]) erhielt daraus durch Einwirkung von Ammoniak die Hydroxonitrosotetraminsalze: $[HO.NO.Ru(NH_3)_4]X_2$ in Form von Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat als gelbe Kristalle, die in wässeriger Lösung vollkommen neutral reagieren und beide Säuregruppen als Ionen austreten lassen. Durch Säureüberschuß gehen sie in goldgelbe Aquosalze über: $[H_2O.NO.Ru(NH_3)_4]X_3$, die durch Wasser und Alkohol leicht in die Hy-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3498. — [2]) Ibid., S. 4504—4513. — [3]) Ibid., S. 173. — [4]) Ibid., S. 181. — [5]) Ibid., S. 3461. — [6]) Ibid., S. 2614.

droxosalze zurückgeführt werden. Durch Erhitzen mit starker Halogenwasserstoffsäure wird Wasser gegen Halogen ausgetauscht und es entstehen die orange- bis bräunlichroten Verbindungen $[XNORu(NH_3)_4]X_2$.

Aus Palladiumchlorid-, Hydroxylaminchlorhydrat- und Sodalösung stellten S. Zeisel[1]) und A. Nowack die in Nadeln kristallisierende Base $Pd(NH_3O)_4(OH)_2$ dar. Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure entstehen zwei isomere Chloride $Pd(NH_3O)_2Cl_2$, die sich von den analogen Platinverbindungen durch wesentlich geringere Beständigkeit unterscheiden.

Kaliumamidozinkat stellte E. C. Franklin[2]) aus Zinkjodid und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak dar als farblose gut ausgebildete Kristalle von der Formel $Zn(NHK)_2 . 2NH_3$. Wasser zersetzt zu Ätzkali, Zinkhydroxyd und Ammoniak.

Der Übergang von Palladiumhalogenosalzen mit aromatischen Basen in die Palladosammine unter Austritt von Säure findet nach A. Gutbier[3]) und M. Woernle allgemein beim Erwärmen mit Wasser statt, bleibt aber bei den Palladohalogeniden der aliphatischen Amine aus. Neu dargestellt wurden zahlreiche Palladosalze und Palladosammine mit Pyridin, α-Picolin und Chinolin.

Theorie der Basen.

Aus den auf dem Gebiete der Metallammoniake festgestellten Tatsachen leiten A. Werner[4]) und P. Pfeiffer eine Theorie der Basen ab, die allgemeines Interesse bietet, namentlich insofern als sie prinzipiell verschieden ist von der durch Arrhenius eingeführten Auffassung vom Wesen der Basen und doch zu den gleichen quantitativen Resultaten führt.

Eine größere Anzahl von Kobalt- und Chromamminen enthalten im Komplex Wassermoleküle, wie z. B. die Aquopentammine, $[(NH_3)_5CoOH_2]X_3$. Wir werden der Übersichtlichkeit zuliebe den Komplex bis auf die Wassermoleküle mit Mb bezeichnen: z. B. $[MbOH_2]X_3$ schreiben. Entzieht man Säure z. B. durch Pyridin, so entstehen Hydroxosalze, wie $[MbOH]X_2$, das sind basische Verbindungen, die an Stelle von Wassermolekülen Hydroxylgruppen im Komplex enthalten, durch die sie selbst basischen Charakter erlangen, der in allen Stärkegraden je nach der Natur von M wechselnd bis zur Fähigkeit ansteigt, aus Silbernitrat Silberoxyd zu fällen. Man nennt deshalb solche basische Salze auch Hydroxobasen.

---

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 351, 439. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 55, 195. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4134. — [4]) Ibid. 40, 4133.



Tritt nun wieder Säure hinzu, so erfolgt primär immer, in der Regel auch dauernd, die Rückbildung des betreffenden Aquosalzes nach dem Ionenschema:

$$(I)\ [MbOH]X_2 + \overset{+}{H} + \overset{-}{X} = [MbOH_2]X_3.$$

Ganz entsprechend können so auch die Ionen des Wassers aufgenommen werden:

$$(II)\ [MbOH]X_2 + \overset{+}{H} + \overset{-}{OH} = [MbOH_2]X_2OH,$$

und so die Aquobasen entstehen, deren Hydroxylion eben die vorerwähnte zum Teil ausgeprägte Basizität ermöglicht. Diese Entstehung von Aquosalzen (I) und von Aquobasen (II) beruht also auf der Fähigkeit der im Komplex befindlichen Hydroxylgruppe, sich mit den Wasserstoffionen zu vereinigen und proportional dieser Fähigkeit ist das, was man Stärke der Base nennt, oder mit anderen Worten: die basische Natur eines Systems $[MbOH]X_2$ oder $[Mb(OH)_2]X$ liegt nicht, wie man bisher mit Arrhenius annahm, in der Fähigkeit, die Hydroxylgruppen als Ionen auszusenden, sondern in der Kraft dieser Hydroxylgruppen, von den beiden Ionen des Wassers $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{HO}$ die $\overset{+}{H}$-Ionen zu binden und damit den die alkalischen Reaktionen bewirkenden $\overset{-}{OH}$-Ionen eine größere Konzentration zu ermöglichen als dem normalen Wassergleichgewicht $\overset{+}{H} + \overset{-}{OH} \rightleftarrows H_2O$ entspricht.

Ist diese Kraft, das Wasserstoffatom festzuhalten, hinreichend groß, so wird das Aquosalz $[MOH_2]X_3$ in wässeriger Lösung die Ionen $[MOH_2]^{+++} + 3X$, liefern, also neutral reagieren; ist sie gering, so werden auch Wasserstoffionen austreten, indem $[MOH_2]^{+++}$ übergeht in $[MOH]^{++} + \overset{+}{H}$ und damit wird saure Reaktion bewirkt.

Die saure Reaktion einer Salzlösung ist aber das Merkmal der Hydrolyse, welcher Vorgang von Arrhenius als eine Vereinigung von Metall (im Salz oder Ionenzustande) mit den Hydroxylionen des Wassers aufgefaßt wird nach der Gleichung $MX + \overset{+}{H} + \overset{-}{OH} = MOH + \overset{+}{H} + \overset{-}{X}$, d. h. auf der Bindungsfähigkeit von M an OH beruht.

Setzen wir statt des mehrwertigen Restes Mb in den Werner-Pfeifferschen Entwickelungen M einwertig, so wird ihre Hydrolysengleichung:

$$(III)\ [MOH_2]X = [MOH] + \overset{+}{H} + \overset{-}{X},$$

sie führt also quantitativ zum gleichen Resultat wie die von

Arrhenius, aber sie fordert die vorhergehende Einlagerung von Wasser: die Existenz eines Aquosalzes, dessen Tendenz zur Hydrolyse von der Spaltbarkeit des gebundenen Wassermoleküls herrührt. Ist diese groß, so erfolgt Hydrolyse, ist sie sehr gering, so erfolgt bloß Ionenspaltung:

$$\text{(IV)}\ [MOH_2]X = [MOH_2]^+ + X.$$

Die Beschaffenheit von M ist also für die Hydrolyse oder für die Ionenspaltung nicht unmittelbar, sondern mittelbar wirksam, sie beeinflußt nur die Fähigkeit der OH_2-Gruppe, Wasserstoffionen austreten zu lassen, oder umgekehrt solche festzubinden.

Verallgemeinern lassen sich nun die vorigen Entwickelungen, indem man zugibt, daß an die Stelle der Metallammoniakkerne die Metallatome oder deren Wassermetallkerne $(H_2O)nMe$ treten können, was offenbar zulässig ist, da ja die Metallammoniakkerne genau so wie die Metallatome oder deren Vereinigungen mit Wasser der Valenzlehre gehorchen. Dann sind alle Vorgänge zwischen Metalloxyden und Säuren (I), zwischen Metalloxyden und Wasser (II), zwischen Salzen und Wasser also hydrolytische (III) oder elektrolytische (IV) Spaltung, durch die vorhin gegebenen Gleichungen I mit IV ausgedrückt. Kaliumhydroxyd KOH z. B. wird nicht, wie Arrhenius annahm, dadurch zur Lauge, daß es in Wasser in die Ionen $\overset{+}{K}$ und $\overset{-}{OH}$ zerfällt, sondern indem es aus dem Hydroxometall KOH unter Aufnahme der Wasserionen zur Aquobase $[KOH_2]OH$ bzw. deren Ionen wird. Solche Wassermetallionen $[K\,\text{Wasser}]^+$ hat man ja auch aus rein elektrochemischen Gründen neuerdings angenommen. Setzt man Säure zur Lösung der Aquobase, so sollte nach der Gleichung:

$$[KOH_2]^+ + \overset{-}{OH} + \overset{+}{H} + X = H_2O + [KOH_2]X,$$

bei starker Konzentration das Aquosalz, also ein Hydrat des Chlorkaliums entstehen. Aber wie auch bei den Kobaltamminen mit stark basischen Fähigkeiten das Aquosalz leicht zum Anhydrosalz wird, so auch hier, es kristallisiert wasserfreies Chlorkalium aus, während bei schwach basischen Hydroxyden, z. B. denen der Schwermetalle fast ausschließlich die Aquosalze $[Me(mH_2O)]Xn$ auftreten. Ist die Säure schwach, so kommt es auch bei starken Basen zu Aquosalzen, wie z. B. die stets wasserhaltigen Salze von Natrium, Kalium, Lithium und Rubidium mit Nitrophenolen zeigen.

Nun gibt es unter den Metallhydroxyden solche, die amphoter reagieren, die sowohl in Säuren als auch in Basen sich lösen, wie dies z. B. für Zinkhydroxyd bekannt ist. Dies amphotere Verhalten beruht nach P. Pfeiffer auf der Fähigkeit, sowohl Wasser-

stoff- als auch Hydroxylionen zu binden nach den Gleichungen:

$$Zn\begin{matrix}OH + H^+\\OH + H^+\end{matrix} = \left[Zn\begin{matrix}OH_2\\OH_2\end{matrix}\right]^{++} \text{ und } Zn\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + \overline{O}H = Zn(OH)_3]^{-}.$$

Diese geistvolle Auffassung des Wesens der Basen ist auch auf die Ammonium-, die Phosphonium-, die Jodonium- und die Sulfoniumverbindungen anwendbar. Der wesentliche Fortschritt liegt nach des Referenten Ansicht in der starken Betonung des Einflusses, den das Lösungsmittel erfahrungsgemäß ausübt und in der klaren Vorstellung seiner Wirksamkeit.

Organische Chemie.

Von

C. A. Bischoff.

Groß sind die Verluste, die im Jahre 1907 die Chemie durch den Tod von acht hervorragenden Forschern erlitten hat. Auch die organische Chemie gehört zu den beteiligten Gebieten. Marcellin Berthelot — der am universellsten Tätige — hat schon im Anfang seiner experimentellen Studien Probleme der Kohlenstoffchemie bearbeitet: Terpene, Campher, Glycerin, Zucker beschäftigten ihn in den 50er Jahren des vorigen Jahrhunderts. Seine „chemischen Synthesen“ sind dann neben den weiter zurückreichenden Fundamenten eines Wöhler, Melsens, Kolbe, Dumas vorbildlich geworden, weil sie die einfachsten Umwandlungen betrafen: Alkohol aus Äthylen, Methan aus Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol aus Chlormethyl, endlich Acetylen aus den Elementen. Grundlegend für die Reaktionskinetik erscheinen seine Studien über die Bildung und Zersetzung der Äther, und bei der künftigen Energetik der Kohlenstoffverbindungen werden seine thermochemischen Bestimmungen erst die rechte Bedeutung zeigen. Arbeiten über Explosivstoffe und über biologisch-chemische Probleme leiten uns dann schon in die Grenzgebiete hinüber, die wir unmöglich alle hier andeuten können.

Henri Moissan schenkte uns die Fluoride des Kohlenstoffs, das Tetrajodäthylen, die Carbide als Quellen für Acetylen und Methan, endlich die Alkalihydride, mit deren Hilfe wir Halogenverbindungen in ihre Stammkohlenwasserstoffe zurückverwandeln können.

Rußland, das im Vorjahr den Tod eines Beilstein zu beklagen hatte, mußte im letzten Jahr seine zwei größten Chemiker scheiden sehen: Dmitri Mendelejeff, der ja in seiner weit-

verzweigten Betätigung an Berthelot erinnert, hat auch organische Körper untersucht, so die Önanthylschwefelsäure, den Propylalkohol, Gärungsamylalkohol, Nitrile und die Bestandteile verschiedener Petroleumarten. Musterhaft erscheinen seine Arbeiten, die von der organischen Chemie zur allgemeinen Chemie führen: Kontaktwirkungen, fraktionierte Destillationen, Verbrennungswärmen und insbesondere die Volummessungen am absoluten Alkohol und seinen Mischungen mit Wasser. Im Alter von 27 Jahren verfaßte er eine „Organische Chemie“, die für sein Vaterland sich als sehr wertvoll erwies. Seine berühmt gewordenen „Grundlagen der Chemie“ haben wir hier nicht zu würdigen.

Nikolai Menschutkin hat vorzügliche „Vorlesungen über organische Chemie“ herausgegeben, die ebenso wie seine ins deutsche übersetzte „Analytische Chemie“ die vierte Auflage erlebt haben. Von Experimentalarbeiten heben wir die über Amid- und Imidderivate der Bernsteinsäure hervor und weisen mit größtem Nachdruck auf seine umfangreichen systematischen Messungen von Reaktionen hin, die die mannigfaltigsten Kombinationen betreffen: Esterbildung mit der grundlegenden Charakteristik der primären, sekundären und tertiären Alkohole, ferner die Studien über Amid- und Anilidbildung und über aliphatische Kohlenstoffketten. In der künftigen organischen Chemie werden stets bei den Energiefunktionen diese Pionierarbeiten eines Menschutkin rühmend zu erwähnen sein.

Aus England kam die Trauerkunde vom Ableben William Henry Perkins, dem es noch beschieden war, im vorigen Jahre anläßlich des 50jährigen Jubiläums seines ersten Anilinfarbstoffs, des Mauveïns, international gefeiert zu werden. Damals sind ja seine Verdienste um den technisch am weitesten in der Entwickelung fortgeschrittenen Zweig unserer Wissenschaft überall nach Gebühr gewürdigt worden. Unsere Pflicht ist es, noch hinzuweisen auf die große Bedeutung der „Perkinschen Reaktion“, die die Kondensation von Aldehyden mit Säuren zu Synthesen ungesättigter Säuren fruchtbar gestaltete und auf seine umfassenden Messungen der magnetischen Rotation organischer Verbindungen, die interessante Beziehungen zur Formelsprache unserer Konstitutionslehre ergaben.

Hendrik Willem Bakhuis Roozeboom, dessen Verdienste um die Entwickelung der Phasenlehre anderweitig gerühmt werden müssen, hat uns Organiker insbesondere durch die Charakterisierungsmittel der Racemkörper zu Dank verpflichtet.

Robert Otto hat die ersten organometallischen Derivate der aromatischen Reihe im Quecksilberdiphenyl und -dinaphtyl entdeckt und sich vielfach auch mit schwefelhaltigen

Benzolabkömmlingen beschäftigt, insbesondere mit den Sulfinen, Thiosulfosäuren und Sulfinsäuren.

Oskar Döbner ist am bekanntesten geworden durch die Synthesen des Malachitgrüns aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin, ferner durch die gemeinsam mit W. von Miller geschaffene Chinaldinsynthese, bei der Anilin mit Paraldehyd kondensiert wird. Erwähnt seien auch die Spaltung des Phenols in Mesoweinsäure und Oxalsäure und aus der letzten Zeit seiner Tätigkeit die Studien über die ungesättigten Säuren der Fettreihe.

Die Nekrologe all dieser Männer werden reichliches Material zur Geschichte der glänzendsten Epoche der organischen Chemie erbringen.

Zur Bibliographie uns wendend, erwähnen wir zuerst die 4. Auflage von A. Ladenburg, Vorträge über die Entwickelungsgeschichte der Chemie von Lavoisier bis zur Gegenwart[1]), die für uns als nahe gehend die Stereochemie, Tautomerie, Racemie, asymmetrischen Stickstoff, Eiweißstoffe, Kolloidchemie sowie die neuesten Entdeckungen der organischen Chemie, synthetische Methoden und Synthesen enthalten. Auch in A. Stange, Die Zeitalter der Chemie in Wort und Bild[2]) sind in genügender Breite die Fortschritte der organischen Chemie berücksichtigt, aber Kritik der Auslese und Einzelheiten lassen zu wünschen übrig [S. 350: „Neuerdings hat man der sogenannten Tautomerie den Namen „Stereoisomerie“ (!) beigelegt“].

Um den Zusammenhang unseres Gebietes mit dem der „allgemeinen Chemie“ wieder und wieder zu betonen, verweisen wir auf die großen Führer Ostwald und Nernst. Ersterer hat uns eine Einleitung in alle chemischen Lehrbücher unter dem Namen „Prinzipien der Chemie“[3]) geschenkt, in der speziell die Kapitel über Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht, über Isomerie, Konstitution und über Ionen von Interesse sind. Da Ostwald den Isomeriebegriff so faßt: gleiche Zusammensetzung — verschiedene Eigenschaften und verschiedener Energieinhalt, muß er konsequenterweise die Ionen als isomer mit den gleich zusammengesetzten Elementen auffassen: „elektrolytische Isomerie“. Die frühere Definition[4]) der Isomerie — gleiche Zusammensetzung und verschiedene Konstitution steht mit der neuen nicht im Widerspruch, denn es ist ganz naturgemäß bei Verschiedenheiten der Konstitution entsprechende Verschiedenheiten der Energie anzunehmen. Die beiden Definitionen unterscheiden sich weiter insofern, als die energetische Definition zwar rein erfahrungsmäßig und daher von Zweifeln frei ist, dagegen über die zu erwartenden

---

[1]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1907. — [2]) Leipzig, O. Wigand, 1908. — [3]) Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1907. — [4]) l. c., S. 507.

chemischen Reaktionen nichts aussagt und daher für den Zweck der engeren Systematik nicht verwendbar ist. Dies rührt davon her, daß die Energie in dem hier vorliegenden Sinne durch einen bloßen Zahlenwert ohne weitere Mannigfaltigkeit ausgedrückt ist und daher sich nicht dazu eignet, die qualitativen Verschiedenheiten der chemischen Reaktionen darzustellen. Für den letzteren Zweck ist der Konstitutionsbegriff geschaffen worden und die Aufgabe der Wissenschaft wird sein, ihm einen schärferen und exakter definierbaren Inhalt zu geben, ohne seine Vielseitigkeit zu beeinträchtigen; letztere muß vielmehr noch sachgemäß gesteigert werden.

In der 5. Auflage von W. Nernst, „Theoretische Chemie"[1]) führt uns der nun erschienene zweite Teil[2]) in die Chemische Statik — homogene und heterogene Systeme —, in die Kinetik (meist Beispiele aus der organischen Chemie), in die Thermochemie, Elektrochemie und Photochemie, überall eine Fülle von Anregungen bietend; nur allein aus letzterem Kapitel seien die von Trautz aufgeklärten Beziehungen von Chemilumineszenz und Reaktionsgeschwindigkeit hervorgehoben und der in theoretischer Hinsicht wichtige Nachweis, daß lichtempfindliche Reaktionen diejenigen Lichtwellen ausstrahlen, gegen die sie selber lichtempfindlich sind.

Die „Stereochemie" ist von L. Mamlock[3]) in gedrängter übersichtlicher Form behandelt worden.

Lehrbücher der organischen Chemie haben wir drei zu erwähnen: Von der 2. Auflage des Meyer-Jacobsonschen Lehrbuches[4]) ist die 2. Abteilung des ersten Teils des I. Bandes, bearbeitet von P. Jacobson und R. Stelzner, erschienen, so daß nun das ganze treffliche Werk, da ja die anderen Bände neuen Datums sind, dem modernen Standpunkt gerecht wird. Der hergebrachten Einteilung gemäß enthält der erwähnte Teil des Buches die Grenzkohlenwasserstoffe und die ungesättigten acyklischen Kohlenwasserstoffe sowie ihre einwertigen Abkömmlinge.

W. A. Noyes „Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie" ist von Walter Ostwald ins Deutsche übersetzt worden[5]). Wir haben schon seinerzeit, als wir das Original anzeigten[6]), uns über die günstige Anordnung des Stoffes lobend geäußert. Gewiß läßt sich aus pädagogischen Gründen einzelnes umstellen, aber was für den ersten Unterricht in unserer Wissenschaft heutzutage das wichtigste ist: den Überblick durch den Vergleich der einzelnen Kapitel sich zu verschaffen, das ist durch das hier durchgeführte Betonen der „Funktionen" im Gegensatz

[1]) Stuttgart, F. Enke, 1907. — [2]) Vgl. dieses Jahrb. XVI, S. 121 (1906). — [3]) Leipzig 1907. — [4]) Leipzig, Veit und Comp., 1907. — [5]) Leipzig, Akadem. Verlagsanstalt, 1907. — [6]) Dieses Jahrb. XIV, S. 123 (1904).

zu dem sonst üblichen Betonen der „Skelette" entschieden mit geringerer Anstrengung erreichbar. Ich habe wenigstens in meinen Vorträgen seit Jahren die gleiche Methode als erprobt gefunden. Das Problem, die organische Chemie weiteren Kreisen zugänglich zu machen, muß über kurz oder lang gelöst werden. Speziell für den Mittelschulunterricht ist in B. Schmidt „Der naturwissenschaftliche Unterricht"[1]) das, was an Vorarbeiten für die Programme geleistet worden ist, übersichtlich zusammengestellt.

„Organische Chemie, Volkshochschulvorträge" von E. Wedekind[2]) zeigt die lobenswerte Bestrebung, stets den Zusammenhang mit den Naturprodukten zu wahren, geht aber bei der Auswahl des Stoffes zu weit ins Systematisieren, wie z. B. bei den verschiedenen Aminen. Hieran anschließend wäre noch O. Diels „Einführung in die organische Chemie"[3]) zu erwähnen und W. H. L. Welter, „Organische Chemie". Aromatische Verbindungen. Bewerkt naar het College van Prof. S. Hoogewerff. Deel I[4]).

Das Nachschlagen der deutschen Reichspatente wird nunmehr wesentlich erleichtert durch die vom Kaiserlichen Patentamt herausgegebenen Schriften: „Verzeichnis der Deutschen Patentklassen und ihre Einteilung in Unterklassen und Gruppen"[5]) und die „Nummernliste der Deutschen Patentschriften nach 8000 Gruppen sachlich geordnet". Teil I bis V[6]).

Von größeren Spezialwerken sind zu erwähnen Posts „Chemisch-technische Analyse", III. Aufl., herausgegeben von B. Neumann[7]). Spezialisten haben die einzelnen Kapitel bearbeitet, so z. B. G. Schultz: Steinkohlenteer, J. Helle: ätherische Öle, Ed. Herbst: Kautschuk und Guttapercha u. a.

Die im Vorjahr ausgesprochene Erwartung, es sei diesmal der Abschluß von F. W. Semmlers: „Die ätherischen Öle"[8]) zu melden, hat sich erfüllt. Das ganze Werk umfaßt nun 4 Bände folgenden Inhalts: I. Allgemeiner Teil und Methanderivate (860 S.); II. Hydriert-Cyklische Verbindungen: Kohlenwasserstoffe (612 S.); III. ihre sauerstoffhaltigen Verbindungen (824 S.); IV. Benzolderivate und heterocyklische Verbindungen. Der Anhang bringt eine Übersicht über das gesamte Pflanzensystem unter besonderer Berücksichtigung der Pflanzen, die ätherische Öle liefern. Es ist ein riesiges Material zusammengetragen und wenn auch noch viele Einzelfragen zu lösen sind, so drängt sich doch schon die interessante Hauptfrage hervor: Beziehung zwischen den botanischen und chemischen Verhältnissen der Pflanzen. Die „vergleichende organische Chemie" fehlt uns noch!

---

[1]) Leipzig, B. G. Teubner, 1907. — [2]) Stuttgart, F. Enke, 1907. — [3]) Leipzig 1907. — [4]) Delft 1907. — [5]) Berlin 1906. — [6]) Ebenda 1907. — [7]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1907. — [8]) Leipzig, Veit u. Co., 1907.

Von kleineren Monographien sind uns folgende bekannt geworden:

L. E. Andés: „Zelluloid und seine Verarbeitung". Wien 1907.
J. Bersch: „Die Essigfabrikation". 5. erweiterte Auflage. Wien 1907.
M. Bottler: „Harze und Harzindustrie". Hannover 1907.
E. Fischer: „Untersuchungen in der Puringruppe 1882 bis 1906". (Gesammelte Abhandlungen.) Berlin 1907.
F. Goppelsröder: „Neue Capillar- und Capillaranalytische Untersuchungen". Basel 1907.
R. Gregorius: „Erdwachs (Ceresin), Paraffin und Montanwachs, deren Darstellung und Verwendung". Wien 1907.
H. Hildebrandt: „Neuere Arzneimittel". Beziehungen zwischen deren chemischer Konstitution und pharmakologischer Wirkung mit Berücksichtigung synthetisch hergestellter Arzneimittel. Leipzig 1907.
A. Jolles: „Die Fette vom physiologisch-chemischen Standpunkte". Straßburg 1907.
H. Kauffmann: „Die Auxochrome" (Ahrenssche Sammlung). Stuttgart 1907.
B. Lach: „Gewinnung und Verarbeitung des Glycerins". Halle 1907.
Th. Offer: „Analyse der Fette und Öle". Hannover 1907.
H. Potonié: „Die Entstehung der Steinkohle und verwandter Bildungen einschließlich des Petroleums". Berlin 1907.
J. Schmidt: „Über Chinone und chinoide Verbindungen" (Ahrenssche Sammlung. Stuttgart 1907.
M. Scholtz: „Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns, Siliciums und Stickstoffs" (Ahrenssche Sammlung). Stuttgart 1907.
Fr. N. Schulz: „Allgemeine Chemie der Eiweißstoffe" (Ahrenssche Sammlung.) Stuttgart 1907.
C. G. Schwalbe: „Neuere Färbetheorien" (Ahrenssche Sammlung). Stuttgart 1907.
H. Stremme: „Das Erdöl und seine Entstehung". Leipzig 1907.
K. Süvern: „Die künstliche Seide". Ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung. Zweite vermehrte Auflage. Berlin 1907.
E. Wedekind: „Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs". Zweite gänzlich umgearbeitete und fortgeführte Auflage, unter Mitwirkung von E. Fröhlich. Leipzig 1907.
W. Zopf: „Die Flechtenstoffe in chemischer, botanischer, pharmakologischer und technischer Beziehung". Jena 1907.

Von Laboratoriumsbüchern ist in erster Linie die Vollendung der vierten Auflage von Lassar-Cohn: „Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien"[1]) zu melden. Die „Methoden" sind in folgenden Kapiteln untergebracht: 1. Acylieren, Benzenylieren, Oximieren usw.; 2. Alkalischmelzen nebst Erdalkalieinwirkungen; 3. Darstellen von Salzen, Alkaloiden und sonstigen Pflanzenbestandteilen; 4. Diazotieren; 5. Esterifikation und Ätherifikation; 6. Halogenieren; 7. Dehalogenieren; 8. Hydrogenieren; 9. Katalytische Wirkungen; 10. Kondensieren; 11. Nitrieren; 12. Oxydieren; 13. Reduzieren; 14. Sulfonieren; 15. Trennen isomerer sowie sonstiger nahestehender Verbindungen; 16. Verseifen von Estern

[1]) Hamburg und Leipzig, Leop. Voß. 1907.

und Cyaniden. Welche Fülle des Stoffes verarbeitet wurde, zeigt der auf 1758 Seiten (gegen 329 Seiten kleines Format der ersten Ausgabe) angeschwollene Umfang des Textes.

Die 8. Auflage von Gattermann: „Die Praxis des organischen Chemikers"[1]) ist der 7. (1905) so rasch gefolgt, daß nur wenige theoretische und praktische Verbesserungen nötig waren.

„Einfache Versuche auf dem Gebiete der organischen Chemie" hat A. F. Holleman[2]) als eine kleinere Anleitung herausgegeben (übersetzt von W. Meigen).

Sehr willkommen bei der in der letzten Zeit erfolgten Näherung von synthetischer Chemie und Biochemie ist uns S. Fränkel mit seiner: „Descriptiven Biochemie mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Arbeitsmethoden"[3]). Außer einer vollständigen Beschreibung aller im tierischen Organismus vorkommenden Substanzen sind die Verfahren zur Isolierung und zum Nachweis, die charakteristischen Verbindungen, quantitative Bestimmung und Synthesen gegeben.

In fremden Sprachen werden auch eifrig Bücher publiziert. Frankreich ist mit folgenden Werken beteiligt:

P. Bagard: „Action de la chaleur sur les acides-alcools". Nancy 1906.

M. Berthelot et E. Jungfleisch: „Traite élémentaire de chimie organique". Die vierte Auflage ist nun in zwei Bänden vollständig geworden. Paris 1907.

A. Conduche: „Contribution à l'étude des oxyurées et carbamidoximes". Paris 1907.

L. G. Droit: „Contribution à l'étude de la nicotine et de ses composés aldéhydiques". Paris 1905.

R. Duchemin: „La dénaturation de l'alcool en France et dans les principaux pays de l'Europe". Paris 1907.

M. Godehot: „Contribution à l'étude des hydrures d'anthracènes et de leurs dérivés". Paris 1907.

M. Maire: „Dérivés organo-métalliques mixtes du zinc. Leur emploi dans la synthèse des cétones nonsaturées $\alpha\beta$". Nancy 1906.

L. C. Tassart: „Exploitation du pétrole". Historique, Géographie, Géologie, Chimie etc. Paris 1907.

In englischer Sprache kamen heraus:

A. H. Allen: „Commercial organic analysis. Treatise on the properties, mode of assaying and proximate analytical examination of the various organic chemicals and products employed in the arts, manufactures, medicine etc.". Von der 3. Auflage ist zuletzt der 3. Teil des II. Bandes ausgegeben.

A. W. and M. W. Blyth: „Poisons; their effect and detection". 4. Aufl. London 1907.

J. B. Cohen: „Organic chemistry for advanced students". London 1907.

---

1) Leipzig, Veit u. Co., 1907. — 2) Ebenda. — 3) Wiesbaden, J. F. Bergmann, 1907.

R. L. Fernbach: „Glues and gelatines". New York 1907.
H. D. Haskins and J. J. R. Macleod: „Organic chemistry including certain portions of physical chemistry". New York u. London 1907,
R. F. Herrick: „Denatured or industrial alcohol". New York und London 1907.
A. F. Holleman: „A Textbook of organic chemistry", übersetzt von A. J. Walker und O. E. Mott. New York u. London 1907.
J. M. Matthews: „The textile fibres, their physical, microscopical and chemical properties". New York u. London 1907.
G. M. Norman: „Systematic practical organic chemistry". London 1907.
P. G. Sanford: „Nitro explosives". 2. Aufl. London 1907.
A. Seidell: „Solubilities of inorganic and organic substances". New York 1907.
A. W. Stewart: „Stereochemistry" (in Ramsays Sammlung: „Textbooks of physical chemistry"; berücksichtigt besonders eingehend die Reaktions-Stereochemie). New York, Bombay und Calcutta 1907.
A. E. Taylor: „On Fermentation. Chemical reactions of fermentations, fermentation of carbohydrates, monosaccharide, fat; proteolytic ferments etc." Berkeley 1907.
L. S. Taylor: „Electrical methode for the combustion of organic compounds". Baltimore 1907.
J. H. Thompson and B. Reedwood: „Handbook on petroleum". 2. Aufl. London 1906.
A. W. Titherley: „Laboratory course of organic chemistry. Including qualitativ organic analysis." London 1906.
F. B. Wright: „Practical handbook on the destillation of alcohol from farm products. With chapters on the denaturing of alcohol" etc. London 1907.

Von russischen Büchern erwähnen wir:

B. N. Menschutkins (jun.) Monographie über die „Ätherate und andere Molekularverbindungen des Magnesiumbromids und -jodids". St. Petersburg 1907.
S. N. Reformatzki: „Anfängerkurs der organischen Chemie". Kiew 1907.

In schwedischer Sprache erschien in Finnland:

G. Mattson: „Pyrenets Konstitution och Genesis. Synthese och syntetiska försök". Helsingfors 1905.

In italienischer Sprache:

K. Molina: „Esplodendi e modo di fabbricarli". 2. Aufl. Mailand 1906.

Endlich in spanischer Sprache:

J. M. Bellido Carbayo: „Nociones fundamentales de Quimica Organica". Salamanca 1906.

Nomenklatur.

Bei dem mangelnden Zusammenhang der neuen Bezeichnungen wollen wir auch diesmal durch möglichst alphabetische Reihenfolge das Nachschlagen erleichtern.

„Äthenoid“ und „Acetylenoid“ für Gruppen und Bindungen, wie sie im Äthylen (C=C) und Acetylen (C≡C) vorkommen, benutzt J. W. Brühl[1]).

„Amidyl“ statt Amidogruppe hat R. Anschütz[2]) eingeführt.

„Aminate“ nennt W. Tschelinzeff[3]) die den „Ätheraten“ analogen Komplexverbindungen der organischen Magnesiumhaloide, wie z. B. $R.MgJ.NR_3$. Mit

„Aminkombiniert“ bezeichnet L. Paul[4]) die Fähigkeit gewisser Aminreste, kombinationsfähig zu sein, was also in erster Linie für die Kuppelung zu Azofarbstoffen in Betracht kommt.

„Aminolyse“ hat H. Goldschmidt[5]) verwendet gelegentlich der Bestimmung von „aminolytischen“ Konstanten verschiedener Tertiärbasen, die die Umwandlung von Diazoaminobenzol in Anilin beeinflussen, während E. C. Franklin[6]) „Ammonolyse“ für die Umsetzung von flüssigem Ammoniak in der anorganischen Chemie bei

$$HgCl_2.2NH_3 + [NH_3] = NH_2.Hg.Cl + NH_4Cl + [NH_3]$$

anwendet. Veränderungen des Antipyrinrestes in Bipyrazolonderivaten drückt A. Michaelis[7]) durch die Namen:

„Antianilopyrin“ (I), „Antiiminopyrin“ (II) und „Antithiopyrin“ (III) aus:

```
  C6H5—N            N—C6H5               X:
      /  \          /  \          I.   —N(C6H5)—
CH3—N—O—C   C—X—N—CH3            II.   —NH—
    ||    ||  ||    ||
CH3—C——C—C——C—CH3                III.  —S—
```

„Carbim“ für C=N—, in welcher Gruppe der Stickstoff nicht mit Hydroxyl — „Carboxim“ — verbunden ist, benutzt J. W. Brühl[8]).

„Imen“ nennt H. Staudinger[9]) die Stammform $CH_2=C=N—H$.

„Chinatoxine“ statt des seither benutzten auch anderweitig beanspruchten Ausdrucks „Toxine“ heißt P. Rabe[10]) die den Cinchotoxinen[11]) entsprechenden Chinatoxine, die seinerzeit von W. von Miller und G. Rhode entdeckt wurden.

„Conidin“-Numerierung erfolgt bei K. Löffler und Ph. Plöcker[12]) nach folgendem Schema I:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 886. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 354, 121. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1489. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 268. — [5]) Liebigs Ann. d. Chem. 351, 108. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 35. — [7]) Liebigs Ann. d. Chem. 354, 55. — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 899. — [9]) Liebigs Ann. d. Chem. 356, 52. — [10]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3281. — [11]) Dieses Jahrb. XVI, S. 235 (1906). — [12]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1311.

I.
```
 7  8  1  2
 C—C—N—C
 |      |
 C—C—C—C 3
 6  5  4
```

II. $\bigcirc$ $>-CH_2-CO.OH$ Cyklylessigsäure

III. $\bigcirc$ $>-CH_2-NH_2$ Cyklylmethylamin

„Cyklyl“ als Abkürzung für Cyklo-alkyl schlägt O. Wallach[1]) vor, um die Ausdrücke wie Cyklopentyl-, Cyklobenzyl-, Cykloheptyl- in eine Gruppe zusammenzufassen. Es ergeben sich dann die obigen Namen II und III, von denen der letztere aber gar nicht eindeutig ist!

„d“ und „l“ bedeuten, seitdem zu den natürlichen optisch-aktiven Körpern so viele künstliche hinzukamen, nicht immer nur das Drehungsvermögen „rechts“ und „links“, sondern, was ja manchem Anfänger nicht in den Kopf will, z. B. in der Zuckerchemie oft auch die Konfiguration, die l- sein kann bei rechtsdrehenden Körpern. E. Fischer[2]), der mit Recht einen Vorschlag von Rosanoff „δ“ und „λ“ zu Unterscheidungen heranzuziehen, zurückweist, meint, wenn es gar nicht mehr anders ginge, könnten folgende Unterschiede eingeführt werden:

d- } Drehung ; d⁰ } Drehung und Konfiguration ; d′ } Konfiguration bei entgegengesetztem Drehungsvermögen.
l- ; l⁰ ; l′

„Dia-Stereomerie“ statt der seitherigen „Geometrischen Isomerie“ schlagen P. Jacobson und R. Stelzner[3]) vor, zum Unterschied von „Enantiostereomerie“ der bekannten Spiegelbildisomerie, bei der die Abstände der einzelnen Molekülteile (Atome) voneinander vollkommen gleich sind.

„Duplobenzylidenthioaceton“ nennen E. Fromm und H. Höller[4]) ein mit ungewöhnlichen Additionsfähigkeiten ausgestattetes, durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Benzylidenaceton erhältliches Gebilde

$$C_6H_5-CH=CH \quad S \quad CH=CH-C_6H_5$$
$$>C\langle\ \rangle C<$$
$$CH_3 \quad S \quad CH_3$$

„Eksantal-“derivate hat F. W. Semmler[5]) durch Abbau erhalten, so z. B. Bicyklo-eksantalsäure (II) und Nor-bicyklo-eksantalan (III) aus Bicyklosantalol (I):

---

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 353, 284. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 105; vgl. auch ibid., S. 1058. — [3]) Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organ. Chem., 2. Aufl., I, 101. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2983. — [5]) Ibid. S. 1120, 3321.

I. (Ringformel) $-CH=CH-[CH_2]_3-OH$ II. (Ringformel) $-CO.OH$ III. (Ringformel)

„**Exaltation**" für „optische Überschüsse", gegenüber den berechneten Molrefraktionen und -dispersionen, benutzt neuerdings J. W. Brühl[1]), was R. Nasini[2]) veranlaßte, mitzuteilen, daß er viel früher die Erscheinungen unter Benutzung dieses Ausdruckes beschrieben und schon 1885 die jetzt von Brühl aufgefundenen Beziehungen zwischen Dispersion, Refraktion und Konstitution erkannt habe.

„**Exocyklische**" Gebilde, die seither „semicyklisch" genannt wurden, z. B. I, sind auch „optisch exaltierend",

I. $CH_2=C\langle\begin{smallmatrix}CH=CH\\CH=CH\end{smallmatrix}\rangle CH_2$ II. $\begin{smallmatrix}CH_3-C=CH\\O\langle\quad|\\CH_3-C=C-CO.O.C_2H_5\end{smallmatrix}$

„**Furoxan**" heißt das von H. Wieland und L. Semper[3]) den seitherigen Glyoximperoxyden (III) zuerteilte Ringsystem (IV):

III. $\begin{smallmatrix}-C-C-\\ \| \quad \| \\ N \quad N\\ | \quad | \\ O-O\end{smallmatrix}$ IV. $\begin{smallmatrix}-C-C-\\ \| \quad | \rangle O\\ N \quad N\\ \diagdown \diagup \\ O\end{smallmatrix}$

„**Heterocyklene**"[4]) in „exocyklischer Konjugation" mit ungesättigten Atomgruppen, wie z. B. oben II, lassen die Molrefraktion und namentlich die Moldispersion so bedeutend anschwellen, daß die optische Depression des heterocyklenen Kerns stets überkompensiert wird.

„**Homo- bzw. Heterocyklane**" und „**-cyklene**" bedeuten, was leicht ersichtlich, den gesättigten bzw. ungesättigten Charakter der Ringgebilde. Gelegentlich dieser optischen Beziehungen verwendet J. W. Brühl noch folgende Ausdrücke:

„**Isoliert**", wenn äthenoide (s. o. S. 120) und auch anderweitige, ungesättigte Gruppen mit keinem zweiten ungesättigten Komplex direkt verbunden sind;

„**Konjugiert**", wenn sie wie im Isodiallyl $CH_3.CH:CH.CH:CH.CH_3$ direkt verbunden sind. Dies ist ja der bekannte Thielesche Ausdruck. Brühl unterscheidet aber weiter zwischen „**aktueller**" und „**neutraler**" Konjugation. Erstere liegt im eben genannten Falle vor und ist optisch durch „**Exaltation**"

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 885. — [2]) Atti R. Accad. dei Lincei 16, I, 810. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 358. 36. — [4]) J. W. Brühl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1157.

charakterisiert. Die „neutralen“ Konjugationen mit geringer Additionsfähigkeit und Oxydierbarkeit, die sich optisch den „isolierten“ (I) nahestellen, liegen insbesondere im Kekuléschen Benzol (II) vor:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_2{=}CH{-}CH_2 \\ \qquad\qquad\;| \\ CH_2{=}CH{-}CH_2 \end{array} \quad \text{Diallyl.} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} CH{=}CH{-}CH \\ | \qquad\qquad \| \\ CH{=}CH{-}CH \end{array} \quad \text{Benzol.}$$

„Kumulierte“[1]), ungesättigte Atomgruppen entsprechen dem Kohlendioxyd (I), Valerylen (II):

$$\text{I. } O{=}C{=}O. \qquad \text{II. } CH_2{=}C{=}C(CH_3)_2. \qquad \text{III. } CH_2{=}C{=}O.$$

Sie sind optisch annähernd normal. III ist bekanntlich das „Keten“[2]), die Muttersubstanz der von H. Staudinger entdeckten neuen Ketonklasse.

„Methid“ für das „exo“- alias „semi“-cyklisch gebundene Methylen scheint sich einbürgern zu wollen. Th. Zincke[3]) beschrieb das Tetrabrom-o-methylenchinin (I), das nach Analogie von F. Sachs und M. Craveris[4]) Naphthochinonmethid (II) als -ortho-chinonmethid bezeichnet wurde:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_2{=}C{-}CBr{=}CBr \\ \qquad\quad | \qquad\qquad | \\ \quad O{=}C{-}CBr{=}CBr \end{array} \qquad \text{II.}\quad CH_2{=}C\!\begin{array}{c} \diagup CH{=}CH \diagdown \\ \diagdown C{=\!=}C \diagup \end{array}\!C{=}O \qquad \begin{array}{c} CH\!\!\begin{array}{c}\diagup \\ \diagdown\end{array}\!\! CH{-}CH \!\!\begin{array}{c}\diagdown \\ \diagup\end{array}\!\! CH \end{array}$$

„Octadecapeptid“, ebenso „Octadecan“, statt der richtiger gebildeten „Oktokaideka“-Namen, begründet E. Fischer[5]). Verständlich sind die Ausdrücke ohne weiteres, aber eine Vereinbarung über die verschiedenen Zahlwörter wäre wohl endlich am Platze!

„Onium“-Verbindungen durch analoge Formeln auszudrücken ist sehr wünschenswert. Ein Versuch dazu ist von H. Decker und Th. v. Fellenberg[6]) gemacht worden, wie die Bilder eines Ammonium-, Oxonium- und Carboniumbeispiels zeigen unter Verwendung der Baeyerschen „Zickzacklinie“[7]):

I (C_6H_5, N, Cl) II (C_6H_5, O, Cl) III (C_6H_5, Cl) IV (C_6H_5, Cl)

Das Ionenchlor hat man sich an der Zickzackbindung, ähnlich wie ein Gewicht an einer Spiralfeder hängend, zu denken. Die

---

[1]) J. W. Brühl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1159. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 352, 56. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 682. — [4]) Ibid. 38, 3638. — [5]) Ibid. 40, 1755. — [6]) Liebigs Ann. d. Chem. 356, 285. — [7]) Dieses Jahrb. XV, S. 126 (1905).

Kreisbogen deuten seine Bewegungsbahnen an. Beträgt die Bewegung um den Hängepunkt 60° (III—IV), so kommt das Chlor in die Sphäre der p-Kohlenstoffatome. Das

„Parabansäure"-Skelett beziffern W. Dieckmann und H. Kämmerer[1]) im Einklang mit der Fischerschen Purin-Nomenklatur folgendermaßen (I):

```
          1
          N
        /   \
I.   2 C     C 5
      |       |
       \     C 4
        \   /
          N
          3

                ,10——9,
         ,1—11<         >14—8,
II.  2<         >12—13<         >7
         `3——4´         `5——6´
```

„Phenanthren" in erweitertem Umfange numerieren L. Knorr und H. Hörlein[2]) nach II, um die Lagen der Doppelbindungen in den teilweise hydrierten Derivaten bezeichnen zu können.

„Pentadilacton" (I) und „Pentoxylactonsäure" (II) rühren von R. Fittig[3]) her. Die Bedeutung des „Pent" in diesen Fällen erkennt man erst durch den Vergleich mit dem „Hexa"dilacton III:

```
     CO————————O           CO.OH   OH            CO————————————————O
     |         |           |       |             |                 |
I.   CH—CH2—CH       II.   CH—CH2—CH      III.   CH—CH2—CH2—CH
     |         |           |       |             |                 |
     O————————CO           O———————CO            O————————————————CO
```

„Phy"- ist verschiedentlich verwendet worden. R. Willstätter[4]) gebraucht die Endung „-phyllin" für die magnesiumhaltigen Produkte der alkalischen Hydrolyse von Chlorophyll[5]), „-phytin" für das Produkt gelinder Säureeinwirkung, z. B. „Phaeophytin" (braungefärbt). Phytochromine sind die den stickstoffhaltigen gefärbten Kern des Chlorophylls enthaltenden Körper, dem der Alkohol und das Magnesium fehlen. Der stickstofffreie Alkohol heißt „Phytol", sein hypothetischer Stamm-Kohlenwasserstoff Phytan. „Phytol" sollte als ungesättigt eigentlich Phytenol heißen.

„Phytin" ist von Posternak das Calcium-Magnesiumsalz einer Anhydrooxymethylendiphosphorsäure genannt worden, das neuerdings U. Suzuki und K. Yoshimura[6]) in zahlreichen pflanzlichen Gebilden nachgewiesen haben. Das die genannte Säure spaltende Enzym heißt „Phytase". Unter den Spaltungsprodukten tritt Inosit auf. Danach scheint die „Phytinsäure" keine Methylenverbindung, sondern Inosithexaphosphorsäure zu sein, $C_6H_8[O.PO.(OH)_2]_6$.

„Protein" statt „Proteïd" empfiehlt für die sämtlichen Eiweißkörper die neue Nomenklatur der Chemical Society of London[7]), deren Einzelheiten wir hier nicht bringen können.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3777. — [2]) Ibid., S. 3341. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 353, 2, 11. — [4]) Ibid. 354, 207. — [5]) Dieses Jahrb. XVI, S. 286 (1906). — [6]) Chem. Centralbl. 78, II, 1636 (1907). — [7]) Chem. News. 95, 115.

„Racemie“-Klassen gibts bekanntlich verschiedene: „pseudo“' „partielle“. Zu letzteren gehört nach A. Ladenburg[1]) das traubensaure Brucin. Bei Gelegenheit dieser Mitteilung macht der Autor darauf aufmerksam, daß den von ihm entdeckten partiell racemischen „Salzen“ eine Bedeutung für die allgemeine Chemie zukommt, denn erst durch sie ist eine Erklärung für die wichtigste Spaltmethode von Racemkörpern möglich geworden. E. Fischer[2]) acceptiert diese Erweiterung des Begriffes „partielle Racemie“, will aber noch einen Schritt weitergehen und meint, daß auch der Fall von „partieller Pseudoracemie“ unterschieden werden muß: Mischkristalle, die ein Mittelding zwischen den wahren halbracemischen Verbindungen nach äquimolaren Verhältnissen und den bloßen mechanischen Gemischen sterischer Halb-Antipoden darstellen.

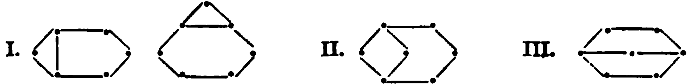
„Semibenzol“derivate nennt K. Auwers[3]) die Isomeren (II) der echten Benzolderivate (I):

I. CH_3—⟨ ⟩—CHR—$CHCl_2$ II. CH_3, Cl_2CH ⟩⟨ ⟩=CHR

„Singuläre“ Abkömmlinge haben einen, „binäre“ zwei, „ternäre“ drei Substituenten in einem Benzolkern, was nach A. v. Baeyer[4]) insbesondere beim Triphenylcarbinol und Diphenylphtalid die Unterscheidung der einzelnen Klassen erleichtert.

„To“ erscheint bei H. Wieland[5]) als Abkürzung für p-Tolyl.

„Triocean“ (I), „Tetrocean“ (II) und „Pentocean“ (III) sind von F. W. Semmler[6]) die Ringsysteme:



genannt worden. Die gemeinsamen Endsilben hatten seither eine andere Bedeutung:

Picean (A. v. Baeyer[7])   Camphocean (J. Bredt u. R. Rübel[8])

„Tyrosamine“ nennt wegen ihrer Beziehungen zu den Tyrosinen (II) neuerdings A. Gautier[9]) die von ihm 1893 aus den gegorenen Dorschlebern isolierten Basen C_7H_9ON; $C_8H_{11}ON$; $C_9H_{13}ON$. Der mittlere Körper erscheint als „p-Oxyphenyläthylamin“ I:

I. HO—C_6H_4—CH_2—CH_2—NH_2

II. HO—C_6H_4—CH_2—CH(NH_2)—CO.OH

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2280. — [2]) Ibid., S. 944. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 352, 247. — [4]) Ibid. 354, 153. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4262. — [6]) „Die ätherischen Öle“ 2, 34; 3, 72. — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29. 2775. — [8]) Liebigs Ann. d. Chem. 299, 162. — [9]) Bull. Soc. Chim. 35, 1195.

„Unterbrochene“ Athylenoxyde (II[1]) sind das, was nach Brühl (s. o. S. 122) „isoliert“ zu nennen wäre, wenn man I als „konjugiert“ bezeichnen würde:

I. $>\overbrace{C-O-C}<$ (C und C verbunden)   II. $>C-O-C<$ mit CH_2-CH_2 über beiden C

„Vitiatin“ ist die neue zweisäurige Base (I), die Fr. Kutscher[2]) aus dem menschlichen Harn isolierte:

I. $NH_2-C(:NH)-N(CH_3)-CH_2-CH_2-NH-C(:NH)-NH_2$.
II. $C_{12}H_{18}O_2N_2$.   III. $C_7H_{15}ON$.

Außerdem finden sich „Mingin“ (II) und „Reductonovain“ (III).

Wer kein Freund von solchen „Trivial“-Namen ist, kann z. B. an folgendem rationellen Namen seine Freude haben,

2_{I}-Acetoxy-$\overline{III}$-tetra-2,6-dioxytritanol-6_{I} 2_{II}, 6_{III} 2_{IV}-diäther-7_{II} 7_{III}-anhydrid

in dem nur der Ausdruck „tritan“ noch durch „triphenylmethan“ ersetzt werden müßte[3]).

Isomerie.

Der „kristallinisch-flüssige“ Zustand, den wir unten bei den physikalischen Verhältnissen noch näher zu besprechen haben, ist von D. Vorländer als ein chemisch-konstitutioneller erkannt worden. Es tritt nun die Frage auf: sind die kristallinisch-flüssigen Modifikationen chemisch-isomer mit den amorph-flüssigen und den kristallinisch-festen Formen? Eine Bearbeitung dieser Frage war längst erwünscht. Ich habe als Vorarbeit dazu schon in meinen Stereochemiebüchern[4]) die mir bekannt gewordenen „Modifikationen“ aufgeführt. Ein System ließ sich aber danach nicht aufstellen. Vorländer, der seitdem die zahlreichen Beobachtungen Lehmanns durch reiches neues Material erweiterte, ist nunmehr in der glücklichen Lage, das Gebiet durcharbeiten zu können. Die cis-trans-Isomerie (I[5]) kann nicht herangezogen werden, auch nicht der Typus II:

I. $>C=C<$ II. $>C=N/$ III. $-C\equiv C-$

Vergleiche ergaben, daß die Polymorphie der Flüssigkeiten oft durch Verzweigung der Molekel verloren geht, daß kristallinisch-

[1]) L. Henry, Compt. rend. **144**, 1404. — [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **51**, 457. — [3]) H. v. Liebig, Journ. f. prakt. Chem. **74**, 345; vgl. dieses Jahrb. XV, S. 120 (1905). — [4]) „Handbuch“, Frankfurt a. M. 1894; „Materialien“, Braunschweig 1904. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 4528.



flüssige Acetylenderivate (III) herstellbar sind, bei denen bekanntlich die Tetraedersymbole keine Isomerie ergeben: Dioxytolan- und Dioxystilbenderivate sind in ziemlich gleicher Weise kristallinisch-flüssig. Auch die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten spricht gegen Stereoisomerie. Es fehlen uns also vorläufig noch die „Bilder“ für die Formen. Auf die „Moto“-Isomerie werden wir am Schlusse der Stereoisomerie zu sprechen kommen.

Gleichfalls unzureichend für den Ausdruck unerwarteter Isomeriefälle ist unsere Formelsprache in den von C. A. Bischoff[1]) entdeckten isomeren Bis-p-nitrophenoxymalonsäureestern:

$$\begin{matrix} NO_2-C_6H_4-O \\ NO_2-C_6H_4-O \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO-OR \\ CO-OR \end{matrix}$$

$R = CH_3$: A-Ester, Schmelzp. 175° — B-Ester, „ 135° $R = C_2H_5$: A-Schmelzp. 144° — B- „ 119°

Diese Ester bildeten sich nicht allein bei abnorm verlaufenen Verkettungsreaktionen, auf die wir im Kapitel „Verkettungen“ noch zurückkommen, sondern auch bei den einfachen Veresterungen der ihnen zugrunde liegenden Malonsäure mittels Chlorwasserstoff und den betreffenden Alkoholen. Hier liegt keines der gewöhnlichen „stabil-labil“-Verhältnisse vor. Die Isomerie ist eine recht beständige, nur das Ausbeuteverhältnis an beiden Isomeren schwankt je nach der Reaktion bzw. dem Solvens. Die schwerer lösliche A-Form ist etwas leichter verseifbar als die B-Form. Die Säure, ebenso wie ihr Spaltprodukt, die Bis-nitrophenoxyessigsäure, wurden nur in je einer Form beobachtet.

Die relative Beständigkeit der beiden Formen (II) erinnert an die beiden o-Nitrophenylglutarsäuren (I) von E. Bamberger und R. Hübner[2]). „Plan[2])-Isomerie“, gegründet auf Ungleichheit der C-Valenzen, ist recht unwahrscheinlich:

$$\text{Ia. } NO_2-C_6H_4-\overset{\displaystyle CH_2-CO.OH}{\underset{\displaystyle CH_2-CO.OH}{C}}-H \qquad \text{Ib. } NO_2-C_6H_4-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle CH_2-CO.OH}{C}}-CH_2-CO.OH$$

$$\text{IIa. } NO_2-C_6H_4-O-\overset{\displaystyle CO.OH}{\underset{\displaystyle CO.OH}{C}}-O-C_6H_4-NO_2 \qquad \text{IIb. } NO_2-C_6H_4-O-\overset{\displaystyle O-C_6H_4-NO_2}{\underset{\displaystyle CO.OH}{C}}-CO.OH$$

Ähnlich liegen die unerwarteten Isomerieverhältnisse bei den Triphenylmethanabkömmlingen von R. Fosse[3]). Triphenylcarbinol liefert mit Cyanessigsäure zwei Triphenylmethylcyanessigsäuren (I):

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3151. — [2]) Dieses Jahrb. XIII, S. 132 (1903). — [3]) Compt. rend. 145, 196.

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}(C_6H_5)_3C \\ H\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}CN \\ CO.OH\end{matrix},\qquad \begin{matrix}\text{A- Schmelzp. } 155^\circ \\ \text{B- } \quad ,, \quad 175^\circ\end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}(C_6H_5)_3C \\ H\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}CN \\ H\end{matrix},\qquad \begin{matrix}\text{A- Schmelzp. } 140^\circ \\ \text{B- } \quad ,, \quad 211^\circ\end{matrix}$$

die zu zwei Triphenylpropanitrilen (II) führen. Das A-Nitril scheint beständiger, nur das B-Nitril liefert bei der Hydrolyse Triphenylcarbinol. Hier dürfte wohl die Isomerie in den besonderen Bauverhältnissen des Triphenylmethylrestes zu suchen sein.

Von bekannten Isomeren scheint uns folgendes neues Material von Bedeutung. Gleichgewichtsisomerie beim Erhitzen der Bromide $CnH_{2n+1}Br$ und $CnH_{2n}Br_2$ hat Al. Faworsky[1]) studiert. In beiden Fällen ist der allgemeine Charakter der Reaktion wesentlich derselbe: Beim Erhitzen eines von den Isomeren wird als Endresultat ein Gleichgewichtsgemisch erhalten, das alle theoretisch möglichen Isomeren vom selben Kohlenstoffskelett enthält. Es kommen auch charakteristische Eigentümlichkeiten vor: Formen, die beide Bromatome am selben Kohlenstoff enthalten, treten nur in minimalen Mengen auf. Besonders unbeständig sind jene, die man als Aldehydderivate anzusehen hat. Die „Gleichgewichtsisomerie", wie Schaum die „Tautomerie" bezeichnete, erscheint Faworsky auf Grund seines Materials in der Tat als ein gemeinsamer Begriff für alle umkehrbaren isomeren Umlagerungen, so daß damit die tautomeren Umlagerungen ihren spezifischen Charakter verlieren.

Aus den Bestimmungen E. H. Archibalds[2]) über das elektrische Leitvermögen der Hydroxykörper in flüssigem Bromwasserstoff interessiert uns hier die Tatsache, daß Metakörper ein höheres Leitvermögen als die entsprechenden Ortho- und Paraformen besitzen, ja bei den Dioxybenzolen leiten überhaupt nur Resorcin und Hydrochinon, Brenzkatechin dagegen gar nicht.

Unsere Kenntnis der hexahydroaromatischen Amine hat J. Gutt[3]) vervollständigt, was die Tabelle auf folgender Seite zeigt.

R. Anschütz[4]) beobachtete, daß bei der Aufspaltung des Phenylbernsteinsäureanhydrids durch Ammoniak oder Ammoniakbasen der stickstoffhaltige Rest an das dem schwächeren Carboxyl der Säure entsprechende Carbonyl geht (II):

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}C_6H_5\text{—}CH\text{—}CO\text{—}NH_2\ \alpha \\ | \\ CH_2\text{—}CO\text{—}OH\ \beta\end{matrix}\qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{matrix}C_6H_5\text{—}CH\text{—}CO\text{—}OH\ \alpha \\ | \\ CH_2\text{—}CO\text{—}NH_2\ \beta\end{matrix}$$

---

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 354, 325. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 665. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2061. — [4]) Liebigs Ann. d. Chem. 354, 121.

	Schmelzpunkt Grad	Spez. Gew. bei $^{20}/_{4}{}^{\circ}$	Schmelzpunkt d. Benzoylderivate Grad
⬡ $-CH_3$, $-NH_2$	149	0,8566	146
⬡ $-NH_2$, $-CH_3$	150	0,8456	163
CH_3-⬡$-NH_2$	150	0,8472	180
⬡ $<^{CH_3}_{NH_2}$	142	0,8565	101
⬡ $-CH_2-NH_2$.	163	0,8702	107

Stereoisomerie.

I. Typus des asymmetrischen Kohlenstoffatoms.

Die asymmetrische Synthese der optisch aktiven Weinsäuren bewirkten A. Mac Kenzie und H. Wren[1]) durch Oxydation der d-, bzw. l-Bornyl- und Menthylfumarsäureester. Fumarsäure (I) gibt bekanntlich Traubensäure, Maleïnsäure aber Mesoweinsäure:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} RO-CO-C-H \\ \qquad\qquad\ \ \| \\ \qquad\quad H-C-CO-OR \end{array}$$

$$\longrightarrow \quad \begin{array}{c} OH \\ | \\ RO-CO-C-H \\ | \\ H-C-CO-OR \\ | \\ OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} H \\ | \\ RO-CO-C-OH \\ | \\ HO-C-CO-OR \\ | \\ H \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{c} RO-CO-C-H \\ \| \\ RO-CO-C-H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} OH \\ | \\ RO-CO-C-H \\ | \\ RO-CO-C-H \\ | \\ OH \end{array}$$

Menthyl an der Stelle von R beeinflußt den asymmetrischen Verlauf stärker als Bornyl. Bei dieser Gelegenheit sei darauf

[1]) Journ. Chem. Soc. 91, 1215.

hingewiesen, daß nicht E. Fischer[1]) die erste asymmetrische Synthese geglückt ist, sondern Marckwald[2]) und MacKenzie[3]). Auch in der Kleinpeterschen Übersetzung von Snyders „Das Weltbild der modernen Naturwissenschaften“[4]) findet sich der Irrtum.

M. Botti[5]) bewies am Beispiel des früher mittels Weinsäure optisch gespaltenen racemischen β-Naphtholbenzylamins, daß sich, allerdings auf etwas umständlichem Wege, eine Aktivierung auch mittels Dextrose erzielen läßt. Es entstehen unter Wasseraustritt:

$$HO.C_{10}H_6-\underset{NH_2}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C_6H_5 + C_6H_{12}O_6 = H_2O + C_{23}H_{25}O_6N.$$

Kondensationsprodukte, die verschiedene Löslichkeit in Alkohol zeigen und nach der Zersetzung durch Salzsäure und Natronlauge zu den aktiven Basen führen.

Zur Theorie der optischen Drehung hat Chr. Winther[6]) verschiedene Beiträge geliefert, die mit der allgemeinen Lösungstheorie zusammenhängen. Auf Grund des Begriffes des „Binnendruckes der Flüssigkeiten“ läßt sich eine vollständige Theorie der Änderung der Drehung mit Konzentration und Temperatur aufstellen. Solange die Mischung nicht mehr als zwei aktive Stoffe mit verschiedenen Drehungswerten enthält, gilt eine exakte Relation. In den Mischungen, deren Bestandteile eine einzige feste Verbindung untereinander bilden, haben sämtliche in der Mischung enthaltenen Stoffe jeder für sich konstantes spezifisches Volumen und konstante Drehung durch alle Konzentrationen. In diesen Lösungen gilt das Massenwirkungsgesetz für die Bildung der Verbindung. Bei dem elektrolytischen Dissoziationsprozesse verbleibt das Volumen des aktiven Teiles der Elektrolyten konstant, so daß das Brechungsvermögen durch den Prozeß nicht direkt geändert wird. Durch die gesamte Volumänderung kommt jedoch ein Parallelismus zwischen Dissoziationsgrad und Drehungsvermögen zustande.

Beziehungen zwischen dem optischen Drehungsvermögen und den Absorptionsspektren hat A. W. Stewart[7]) aufgefunden. Speziell an den Weinsäuren, am Limonen und Dipenten wurde beobachtet, daß die d- und l-Formen gleiche Absorption zeigen, daß aber die äquimolekularen Mischungen stärker absorbieren. Bei fortgesetzter Verdünnung nähert sich das Spektrum dem der aktiven Formen, um schließlich mit ihm identisch zu werden. Im

[1]) Dieses Jahrb. XIII, S. 133 (1903). — [2]) Ibid. XIV, S. 133. — [3]) Ibid., S. 133. — [4]) II. Aufl., Leipzig (1907), S. 166. — [5]) Gazz. chim. ital. 36, II, 666. — [6]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 60, 563, 590, 641, 685, 756. — [7]) Journ. Chem. Soc. 91, 199, 1537.

Einklang mit den Resultaten der Molekulargewichtsbestimmungen hat man also einen Zerfall der racemischen Form anzunehmen.

Die Mutarotation bei den Guanidinderivaten der Dextrose (D), Lävulose (L) und Mannose (M) wurde von R. S. Morrell und A. E. Bellars[1]) folgendermaßen charakterisiert: Der Abfall der optischen Drehung bis zu einem konstanten Minimum stellt anscheinend ein Gleichgewicht dar, das für D und L zwischen zwei Zuckern über eine intermediäre Substanz X führt, deren Konzentration sehr klein ist (I):

I. D ⟷ X ⟷ L   II. M → D → X, M → L → X

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Umformung D → L und umgekehrt sind: 0,0015 bzw. 0,0021, die für M → L: 0,0005, für M → D: 0,000 36. Die Geschwindigkeit der Umkehrung der letzteren Reaktionen ist sehr klein. Die intermediäre Substanz X verschwindet langsam unter Bildung von Säuren. Wenn das optische Gleichgewicht erreicht ist, bleibt das Verhältnis L : D konstant, bis die Bildung von Säuren aufhört. Das Schema II illustriert diese Mutarotationsprozesse.

L. Tschugaeff und W. Sokoloff[2]) haben sich die Aufgabe gestellt, dem von J. H. van't Hoff ausgesprochenen Gedanken nachzugehen, daß die eigentliche Ursache der drehungssteigernden Wirkung bei Komplexbildungen in dem Entstehen eigentümlich gebauter Ringkörper zu suchen sei. Indem sie das l-Propylendiaminchlorhydrat mit Platin-, Palladium- und Nickelkomplexen kombinierten:

$CH_3-CH(NH_2)-CH_2-NH_2 = Pn$; $[Pt.2Pn]Cl_2$; $\left[Pt \begin{smallmatrix} Pn \\ 2NH_3 \end{smallmatrix}\right]Cl_2$ u. ä.,

beobachteten sie einen deutlichen Einfluß der Ringbildung und der zentralen Metallatome: Pd > Pt > Ni.

Beim Übergang zu den optischen Inversionen, deren Studium neuerdings E. Fischer aufgenommen hat, wollen wir zunächst des interessanten Einzelfalles gedenken, den S. Smiles und Th. P. Hildtich[3]) in folgender Illustration zeigten:

Molekulare Drehung in wässeriger Lösung.

	Säure	Na-Salz	Zn-Salz
Campher-β-sulfonsäure	+ 48	+ 45,7	+ 71
Campher-β-sulfinsäure	— 157	— 138	— 336

[1]) Proc. Chem. Soc. 23, 87. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3461. — [3]) Journ. Chem. Soc. 91, 519.

Es handelt sich nicht um eine Konfigurationsänderung im Campherkomplex, denn die linksdrehende Sulfinsäure gibt bei der Reoxydation wieder die rechtsdrehende Sulfonsäure. Die Verfasser sind der Ansicht, daß an diesen Veränderungen der Übergang des sechswertigen Schwefels in den vierwertigen beteiligt sei.

Anders als hier liegen die Verhältnisse bei den von Walden konstatierten Umkehrungen, wo eine Reihe von Prozessen je nach der Natur der verwendeten nicht aktiven Reagenzien entweder zum Ausgangskörper oder — ohne zum Racemkörper geführt zu haben — zum Antipoden geleitet. Dem von Walden für Äpfelsäure-Halogenbernsteinsäure-Äpfelsäure studierten Kreisprozeß stellt sich der neue Fischersche[1]) an die Seite:

d-Alanin ⟵ (NH_3) ⟵ d-Brompropionsäure
(NOBr) ↓ ↑ (NOBr)
l-Brompropionsäure ⟶ (NH_3) ⟶ l-Alanin.

Gegen Nitrosylbromid verhält sich der Alaninäthylester gerade umgekehrt wie die Säure, d. h. der d-Ester liefert d-Bromester. Analoges wurde beim l-Leucinester gefunden. Das prinzipiell Neue ist also: dasselbe Agens wirkt bei sehr ähnlichen Körpern — Säure — Ester — einmal optisch normal und das andere Mal anormal. Den Vertausch von Halogen mit Hydroxyl hat Fischer durch folgendes Beispiel vermehrt:

l-Brompropionsäure ⟶ (Ag_2O) ⟶ d-Milchsäure.
l-Brompropionylycin ⟶ (Ag_2O u. Hydrolyse) ⟶ l-Milchsäure.

Er schließt: Die optische Umkehr ist beschränkt auf die Wechselwirkung zwischen Halogennitrosyl und Aminogruppe oder zwischen Halogenfettsäuren und Silberoxyd, bzw. den analog wirkenden Basen. Sie ist bedingt durch die Anwesenheit des Carboxyls. Ob die α-Stellung des letzteren wesentlich ist, muß durch weitere Versuche entschieden werden. Fischer hat ferner gemeinsam mit K. Raske[2]) die gegenseitige Umwandlung der optisch-aktiven Brombernsteinsäure und Asparaginsäure beschrieben:

l-Asparaginsäure ⟶ (NOBr) ⟶ l-Brombernsteinsäure.
l-Asparaginester ⟶ (NOBr) ⟶ d-Brombernsteinsäureester.

Von Interesse und namentlich wichtig für die Aufklärung der Reaktionsmechanik ist die Beobachtung, daß der Ablösung der Aminogruppe durch das Stickoxyd die Bildung von Perbromiden vorausgeht.

Bei der Umsetzung der d-α-Brompropionsäure (I) mit Trimethylamin entsteht nach E. Fischer[3]) dasselbe linksdrehende

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 491. — [2]) Ibid., S. 1051. — [3]) Ibid., S. 5000.

Trimethyl-α-propiobetaïn (II), das aus d-Alanin (III) bei der Methylierung erhalten wird. Da sich dasselbe d-Alanin aus der d-Brompropionsäure bildet, ist also hier eine Waldensche Umkehrung nicht anzunehmen:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Br\text{—}C\text{—}H \\ | \\ CO.OH \end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ (CH_3)_3N\text{—}C\text{—}H \\ |\quad\ | \\ O\text{—}CO \end{array} \qquad \text{III.}\quad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H_2N\text{—}C\text{—}H \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Die Wechselwirkung zwischen Trimethylamin und d-α-Brompropionsäureäthylester führt zu einem aktiven Additionsprodukt, das aber durch Racemisation bei der Behandlung mit Silberoxyd das inaktive Betaïn liefert:

$$\begin{array}{c} Br\quad CH_3 \\ |\qquad | \\ (CH_3)_3N\text{—}C\text{—}H \\ | \\ CO\text{—}OC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ (CH_3)_3N\text{—}C\text{—}H \\ |\quad\ | \\ O\text{—}CO \end{array}$$

Wir schließen hier gleich die Studien von E. Abderhalden und A. Schittenhelm[1]) über den Abbau von racemischen Aminosäuren im Organismus des Hundes unter verschiedenen Bedingungen an. Es zeigte sich deutlich, daß d-Alanin leichter abgebaut wird als das in den Proteïnen nicht vorkommende l-Alanin. Bei dem teilweisen Abbau des letzteren erscheint es gleichgültig, ob es als solches oder in der Racemform verabreicht wird.

Indem wir nun zu den einzelnen Gruppen optisch-aktiver Körper übergehen, müssen wir auf das neu erwachte Interesse an den aktiven Petroleumbestandteilen aufmerksam machen.

M. Rakusin[2]) hat in der Naphta von der heiligen Insel optisches Drehungsvermögen konstatiert. Sie ist von derselben Herkunft wie die anderen Sorten des Bakuer Bezirks. Selbst die unter 25 mm Druck bei 250—270° aufgefangenen Anteile sind aktiv.

Über die optische Aktivität der Erdöle im Zusammenhange mit der Frage nach ihrem Ursprunge haben sich auch R. Zaloziecki und H. Klarfeld[3]) geäußert. Aktiv war ein Rohöl aus Ungarisch-Brod in Mähren, ein deutsches (Celle-Wietze) und einige galizische. Das größte $[\alpha]_D$ war $+ 2,7^0$. Im allgemeinen wurden lichte, leichte Rohöle meist als inaktiv, schwere, dunkle in der Regel als aktiv gefunden. Erst die Fraktionen über 200° ($b = 12$ bis 15 mm) drehen.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 51, 323. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 39, 566. — [3]) Chem.-Ztg. 31, 1155, 1170.

Die Synthese von optisch-aktivem Petroleum hat C. Neuberg[1]) erzielt, indem er die optisch-aktiven Fettsäuren, die bei der Eiweißfäulnis entstehen, mit reiner Ölsäure unter Druck erhitzte oder das Gemisch der gemeinsamen trockenen Destillation unterwarf. Die hochmolekularen und hochsiedenden Kohlenwasserstoffe, die alle Eigenschaften der entsprechenden Petroleumfraktionen zeigen, geben die Farbenreaktionen des Cholesterins. Diese Reaktionen sind also gar nicht auf Cholesterinkörper beschränkt. Die Menge von optisch-aktiven Fettsäuren, die durch Fäulnis sich bildet, ist beträchtlich. Aus Isoleucin wurden allein bis 20 Proz. d-Capronsäure erhalten.

J. Lewkowitsch[2]) gewann aus optisch stark aktiven Fetten (Chaulmugra-, Hydnocarpus- und Lukrabo-Öl) bei der Destillation neben Gasen „Rohpetroleum", das starke Aktivität zeigte.

Zu den interessanten Beispielen von optisch-aktiven Kohlenstoffverbindungen gehören jedenfalls die Alkohole. Das Anfangsglied dieser Familie, das Methyläthylcarbinol, den sec. Butylalkohol,

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} \qquad [\alpha]_D = +0{,}32^\circ,$$

hat R. Meth[3]), durch Kombination der 2-Butylschwefelsäure mit Brucin gespalten. Das auffallend niedrige Drehungsvermögen deutet darauf hin, daß bei der Verseifung des Schwefelsäureesters zum Teil Racemisierung eingetreten ist.

Die Bildung der Fuselamylalkohole führt F. Ehrlich[4]) auf die Spaltungen der Leucine zurück, indem er annimmt, daß diese ihr Ammoniak an die Hefe abgeben, die daraus Eiweiß aufbaut:

$$\underset{\text{l-Leucin}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle NH_2}{C}}-CO.OH} + H_2O = NH_3 + \underset{\text{Inaktiver Isoamylalkohol.}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH_2-OH} + CO_2$$

$$\underset{\text{d-Isoleucin}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH(NH_2)-CO.OH} + H_2O = NH_3 + \underset{\text{d-Amylalkohol}}{\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2.OH} + CO_2$$

F. Ehrlich[5]) hat die Konstitution des Isoleucins, das er zuerst aus den Abfällen der Strontianentzuckerungslaugen isoliert hatte, aufgeklärt und seine Synthese aus d-Valeraldehyd durch-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4477. — [2]) Ibid., S. 4161. — [3]) Ibid., S. 695. — [4]) Ibid., S. 1027; vgl. O. Löw, S. 2871. — [5]) Ibid., S. 2538.

geführt. Folgendes Schema zeigt die Übergänge der zusammenhängenden Körper:

$$\begin{array}{lcl}
\text{d'-Amylalkohol} & \longleftarrow & \\
\downarrow & & \nearrow \text{d-Isoleucin} \\
\text{d-Valeraldehyd} & \longrightarrow & \qquad\qquad\qquad \uparrow\downarrow \\
\downarrow & & \searrow \text{d'-Allo-Isoleucin} \\
\text{d-Valeriansäure} & &
\end{array}$$

Iso- (I) und Allo-Isoleucin (II) ließen sich durch folgende Projektionsformeln symbolisieren:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} H \\ | \\ CH_3{-}C{-}C_2H_5 \\ | \\ NH_2{-}C{-}CO.OH \\ | \\ H \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{c} H \\ | \\ CH_3{-}C{-}C_2H_5 \\ | \\ HO.CO{-}C{-}NH_2 \\ | \\ H \end{array}$$

Identisch mit dem d-Isoleucin ist die von R. Locquin[1]) aus Methyläthylketon und Acetessigester aufgebaute d-α-Amino-β-methyläthylpropionsäure.

Von den neun denkbaren Formen des Inosits

$$\begin{array}{c} \quad OH \quad OH \\ HO\diagdown \quad / CH{-}CH \diagdown \quad / OH \\ C \qquad\qquad C \\ H \diagup \quad \diagdown CH{-}CH \diagup \quad \diagdown H \\ \quad OH \quad OH \end{array}$$

sind die beiden möglichen aktiven Formen als Methyläther bekannt: Pinit und Quebrachit. Sie liefern d- bzw. l-Inosit. Zu der einzigen inaktiven Form, Phaseomannit, hat neuerdings J. Müller[2]) den Scillit gesellt, dessen Konstitution, trotzdem er schon 1856 von Städeler in Plagiostomen entdeckt worden war, erst jetzt aufgeklärt wurde. Müller hat zu diesem Zweck u. a. 70 Pfund Haifischleber verarbeitet.

Die Konfiguration der Fucose (I) und Rhodeose (II) und damit ihre Beziehungen zu den Galaktosen (III) haben W. Mayer und B. Tollens[3]) im Sinne folgender Bilder experimentell durch Studium der Oxydationsprodukte aufgeklärt:

$$\text{I.}\ CH_3{-}\begin{array}{c} OH \\ | \\ C \\ | \\ H \end{array}{-}\begin{array}{c} H \\ | \\ C \\ | \\ OH \end{array}{-}\begin{array}{c} H \\ | \\ C \\ | \\ OH \end{array}{-}\begin{array}{c} OH \\ | \\ C \\ | \\ H \end{array}{-}CHO \rightarrow \text{III. l-}HO.CH_2{-}\begin{array}{c} OH \\ | \\ C \\ | \\ H \end{array}{-}\begin{array}{c} H \\ | \\ C \\ | \\ OH \end{array}{-}\begin{array}{c} H \\ | \\ C \\ | \\ OH \end{array}{-}\begin{array}{c} OH \\ | \\ C \\ | \\ H \end{array}{-}CHO$$

$$\text{II.}\ CH_3{-}\begin{array}{c} H \\ | \\ C \\ | \\ OH \end{array}{-}\begin{array}{c} OH \\ | \\ C \\ | \\ H \end{array}{-}\begin{array}{c} OH \\ | \\ C \\ | \\ H \end{array}{-}\begin{array}{c} H \\ | \\ C \\ | \\ OH \end{array}{-}CHO \qquad \text{III. d-}HO.CH_2{-}\begin{array}{c} H \\ | \\ C \\ | \\ OH \end{array}{-}\begin{array}{c} OH \\ | \\ C \\ | \\ H \end{array}{-}\begin{array}{c} OH \\ | \\ C \\ | \\ H \end{array}{-}\begin{array}{c} H \\ | \\ C \\ | \\ OH \end{array}{-}CHO$$

[1]) Bull. Soc. Chim. [4] 1, 601. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1821. — [3]) Ibid., S. 2434.

E. Fischer und W. A. Jacobs[1]) haben vom Isoserin und von der Diaminopropionsäure die Benzoylverbindungen dargestellt und diese mit Hilfe von Alkaloidsalzen in die optisch-aktiven Formen gespalten. Früher[2]) war ihnen dies schon bei den Serinen geglückt. Das l-Serin (II[3]) hat sich dann unter den Abbauprodukten der Seide nachweisen lassen. Diese Aminosäuren gaben eine Gelegenheit, die Konfiguration der gewöhnlichen Aminosäuren, z. B. des Alanins (I), der α-Aminopropionsäure, festzustellen. Aus der d-Form (III) wurde durch salpetrige Säure (ohne Waldensche Umkehrung) l-Glycerinsäure (IV) erhalten. Das aktive Isoserin (VI) gab d-Glycerinsäure (V), jedoch nicht in genügender Menge, um den Konfigurationsbeweis als definitiv erbracht anzusehen:

$$\text{I.}\ \begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ NH_2-C-H \\ | \\ CH_3 \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ NH_2-C-H \\ | \\ CH_2.OH \end{array} \qquad \text{III.}\ \begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ H-C-NH_2 \\ | \\ CH_2.OH \end{array}$$

d-Alanin. l-Serin. d-Serin.

$$\text{IV.}\ \begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} \qquad \text{V.}\ \begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2.OH \end{array} \qquad \text{VI.}\ \begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2.NH_2 \end{array}$$

l-Glycerinsäure. d-Glycerinsäure. l-Isoserin.

Aus dem sehr reichhaltigen neuen Material, das E. Fischer und seine Schüler in der Peptidgruppe wieder geliefert haben, können wir nur einzelnes hervorheben.

Von Derivaten des Alanins[4]) (s. o. I) wurde die Glycylkombination dargestellt und das daraus gewonnene Anhydrid als identisch mit einem aus Seide durch Abbau erhaltenen erkannt:

$$NH_2-CH_2-CO-NH-CH(CH_3)-CO.OH.$$

Von Abkömmlingen des Leucins[5]) ist das racemische zweite Leucylleucin B zu dem früher schon bekannten A hinzugekommen:

A. { d-Leucyl-l-leucin / l-Leucyl-d-leucin. B. { d-Leucyl-d-leucin / l-Leucyl-l-leucin.

Tyrosinderivate[6]) erscheinen durch folgende Kombinationen vervollständigt:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1057. — [2]) Ibid. 39, 2942. — [3]) Ibid. 40, 1501, 3717. — [4]) Ibid., S. 946. — [5]) Liebigs Ann. d. Chem. 354, 1. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3704.

d-Alanyl-glycyl-l-tyrosin:

$$CH_3.CH(NH_2).CO.NH.CH_2.CO.NH.CH(CH_2.C_6H_4.OH).CO.OH.$$

l-Leucyltriglycyl-l-tyrosin:

$$C_4H_9.CH(NH_2).CO-[NH.CH_2.CO]_3-NH.CH(CH_2.C_6H_4.OH).CO.OH.$$

Auch vom Tryptophan (I) wurden durch E. Abderhalden und M. Kampe[1]) Polypeptide erhalten:

```
            H
            N
      /\  /  \
     |  ||    ||      H
I.   |  ||    ||      |
     |  ||____||__CH2—C—CO.OH
      \/              |
                    NH(X)
```

X = Alanyl, Leucyl, Leucylglycyl, Glycyl.

II. $C_8H_6N.CH_2.CH(NH_2).CO.NH.CH_2.CO.OH$,

ferner Tryptophylglycin (II). Eine Synthese des racemischen Tryptophans ist A. Ellinger und C. Flamand[2]) geglückt.

Die Asparaginsäure erscheint in folgenden Abkömmlingen[3]):

d-Leucyl-l-asparagin, l-Leucyl-l-asparagin,
Asparagylasparaginsäure (?)
Glycyl-l-asparagyl-l-leucin

$$NH_2.CH_2.CO.NH.\underset{\displaystyle CH_2-CO.NH_2}{CH}.CO.NH.CH(C_4H_9).CO.OH$$

In die homologe Glutaminsäure[4]) ist l-Leucyl eingeführt worden:

$$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH_2).CO.NH.CH(CO.OH).CH_2.CH_2.CO.OH.$$

Als Gipfel der Synthese von Polypeptiden erschien 1907 das Octadecapeptid[5]), das aus 15 Glykokoll-und 3 l-Leucinresten besteht, also das im Vorjahr formulierte Peptid $C_{28}H_{46}O_{18}N_{12}$ [6]) noch um 6 Glieder übertrifft. Als Ausgangsmaterial dienten Pentaglycylglycin und d-α-Bromisocapronyldiglycylglycin. Dieses Polypeptid sowie die mit ihm verglichenen Octapeptide, Decapeptide und Tetradecapeptide verhalten sich verschieden gegenüber der lösenden Kraft des Wassers. Sie ist am größten beim Octa, am geringsten beim Deca. Die beiden höchsten Glieder brauchen ungefähr 100 Teile kochendes Wasser zur Lösung. Alle bilden mit den Mineralsäuren schwer lösliche Salze und selbst mit verdünntem Alkali müssen die drei höchsten Glieder gelinde erwärmt werden, bevor klare Lösungen entstehen. Von Phosphorwolframsäure werden alle aus schwefelsaurer Lösung sofort gefällt, ebenso

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3704. — [2]) Ibid., S. 3029. — [3]) E. Fischer u. E. Königs, ibid., S. 2048. — [4]) Ibid., S. 3711. — [5]) Siehe oben S. 123. — [6]) Dieses Jahrb. XVI, S. 144 (1906).

die beiden höchsten Peptide durch Tanninlösung. Alle zeigen stark die Biuretfarbe. Fischer meint, daß in diesen Eigenschaften sich die Körper einigen natürlichen Proteïnen soweit nähern, daß man sie wohl als solche angesprochen hätte, wenn man ihnen zuerst in der Natur begegnet wäre. Das Octadecapeptid:

$NH_2.CH.(C_4H_9).CO-[NH.CH_2.CO]_3-NH.CH(C_4H_9).CO-[NH.CH_2.CO]_3$
$-NH.CH(C_4H_9).CO-[NH.CH_2.CO]_8-NH.CH_2.CO.OH.$

l-Leucyl-triglycyl-l-leucyl-triglycyl-l-leucyl-octaglycylglycin übertrifft mit dem Molekulargewicht 1213 die meisten Fette, von denen z. B. das Tristearin nur 891 hat. Es zählt deshalb zu den kompliziertesten Systemen, die man bisher durch Synthesen darstellen konnte. Fischer zweifelt nicht daran, daß mit den gleichen Methoden noch weiter gebaut werden kann: aber die Versuche sind sehr mühsam und sehr kostspielig. So muß er leider vorläufig verzichten in dieser Richtung weiterzuarbeiten!

Einstweilen hat er gemeinsam mit E. Abderhalden[1]) auch die andere Seite seiner bewundernswerten Studien weiter kultiviert und bei der Fortsetzung der Hydrolyse der natürlichen Proteïne den Beweis erbracht, daß Seidenfibroin und Elastin Kombinationen von Glycyl-d-alanin liefern, daß Elastin außer den früher beobachteten Dipeptiden zwei neue ergab, unter denen sich das d-Alanyl-l-leucin fand, dessen Synthese wir oben erwähnten. Die anderen sind wahrscheinlich Glycin-Valin bzw. Alanin-Prolinkombinationen. Ein Dipeptid der Glutaminsäure wurde unter den Spaltprodukten des Gliadins gefunden und als l-Leucyl-d-glutaminsäure bekannt. Alle diese Körper treten auch in der Anhydridform als Ringgebilde, Piperazine, auf.

Wir schließen hier noch einige andere Fälle an, in denen der asymmetrische Kohlenstoff als Ringglied fungiert und zwar zunächst die optisch-aktiven Dihydrophtalsäuren von A. Neville[2]):

I. C<H, CO.OH; C<H, CO.OH   II. —CO.OH; —COOH   III. <H, CO.OH; <CO.OH, H

Die Trans-$\Delta^{3,5}$-dihydrophtalsäure (I) konnte durch fraktionierte Kristallisation des Strychninsalzes in die d- und l-Form zerlegt werden. Beide Formen werden durch Natronlauge und durch Essigsäureanhydrid inaktiviert, indem erstere die $\Delta^{2,6}$-Säure (II), letzteres die Cis-$\Delta^{3,5}$-Säure (III) liefert. Wie die Formeln zeigen, geht hierbei die Asymmetrie des Kohlenstoffs verloren.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3544. — [2]) Journ. Chem. Soc. 89, 1744.

Die Chemie der Alkaloide bedarf noch einer systematischen sterischen Bearbeitung, so wie sie E. Fischer mustergültig in der Zuckergruppe geliefert und bei den Peptiden eröffnet hat. Einstweilen muß man sich begnügen, das Material zu sammeln.

L. Knorr, H. Hörlein und Cl. Grimme[1]) haben ein neues, das Allopseudokodeïn entdeckt, so daß die Isomerie der Morphine, Kodeïne und Methylmorphimethine nunmehr folgende Repräsentanten aufweist:

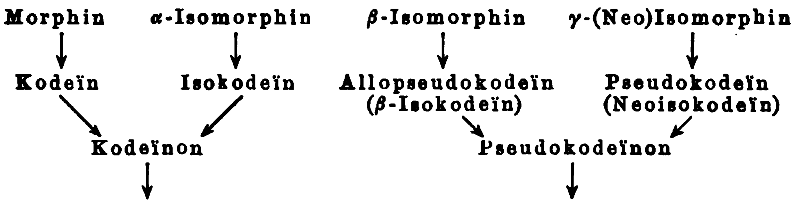
	Schmelzpunkt	[α]D	Jodmethylate	
			Schmelzpunkt	[α]D
	Grad	Grad	Grad	Grad
Morphin	253	— 133	279	— 75
(α)-Isomorphin	247	— 167	279	— 95
γ-Isomorphin	278	— 94	295	— 51
β-Isomorphin + $^1/_2 C_2H_6O$	182	— 216	250	— 146
Monomethyläther:				
Kodeïn	155	— 135	273	— 79
Isokodeïn (nicht rein) .	(171)	(— 155)	265	— 102
Pseudokodeïn	181	— 94	270	— 52
Allopseudokodeïn . .	Öl	— 228	215	— 142

Die aus den Jodmethylaten der Kodeïne mittels Alkali erhältlichen „Morphimethine" sind in sechs Exemplaren vorhanden:

	Schmelzpunkt	[α]D	Jodmethylate	
			Schmelzpunkt	[α]D
	Grad	Grad	Grad	Grad
α	119	— 214	245	— 112
β	134	+ 438	300	+ 233
γ	166	+ 65	265	+ 35
δ	113	+ 284	283	+ 155
ε	130	— 120	195—200	— 112
ζ	Öl	— 178	etwa 180	— 148

Die Abstammung der 6 Methylmorphimethine von den isomeren Kodeïnen ist festgestellt, wie folgende Übersicht[2]) zeigt:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3845. — [2]) Ibid., S. 4890.



3,4,6-Trimethoxyphenanthren 3,4,8-Trimethoxyphenanthren.

Die unten im Kapitel bei den Stickstoffverbindungen zu besprechende Ableitung von Strukturformeln ist soweit gediehen, daß sich auch schon die Anzahl der Stereoisomeren überblicken läßt. Die Morphinformel I weist die vier fettgedruckten asymmetrischen Kohlenstoffatome auf. Die Bezifferung des Phenanthrenskeletts ist oben (S. 124) angegeben. Durch die Brücke von 5 nach 9 ist die Konfiguration bei 5, 9 und 13 festgelegt. Konfigurationsänderungen sind hier also ausgeschlossen, mithin nur die beiden bei 6 möglichen d- und l-Formen (I, II) zu erwarten. Sie liegen vor im Morphin ($\alpha_D = -133^0$) und α-Isomorphin ($\alpha_D = -167^0$) und in den entsprechenden Methyläthern: Kodeïn ($\alpha_D = -135^0$) und Isokodeïn ($\alpha_D = -155^0$):

I. (Strukturformel: H, C, N—CH₃, (CH₃)HO, O, C—C—OH, H₂)

II. (Strukturformel: —C, N—CH₃, H₂, C—C—H, OH, —O)

III. (Strukturformel: —C, C—OH, H₂, —O)

IV. (Strukturformel: —C, OH, C—H, H₂, —O)

γ-(Neo-) und β-Isomorphin und ihre Methyläther — Pseudokodeïn (Neoisokodeïn) und Allopseudokodeïn (β-Isokodeïn) — unterscheiden sich von I und II durch die Stellung

des Hydrooxyls (in 8 statt 6). Sie entsprechen den Schematen III und IV. In den Ketonen Kodeïnon ($\alpha_D = -205^0$) und Pseudokodeïnon ($\alpha_D = -25^0$) kommt nunmehr die Strukturisomerie im Sinne der Formeln VI und VII zum Ausdruck:

VI. H, H, H, H_2, C, $N-CH_3$, H, C, H_2, H_2, H, C, C, O, H_2, CH_3O, O

VII. H, H_2, C, $N-CH_3$, O, H, O, H, H_2, H_2, C, H_2, CH_3O, O, H_2

Die Synthese der beiden racemischen Cincholoiponsäuren (III) aus Tetrahydropyridinnitril (I) und Malonester (II) ist A. Wohl und M. S. Losanitsch[1]) geglückt:

I. CH, H_2C, $C-CN$, H_2C, CH_2, NH

II. $CH_2-CO.OR$ | $CO.OR$

III. $CH-CH_2-CO.OH$, H_2C, $CH-CO.OH$, H_2C, CH_2, NH

Ihre optische Trennung wird das Material liefern, um die aus Chinin erhältliche Cincholoiponsäure zu identifizieren.

Cis- und trans-Ester der Amino-Trimethylcyklohexancarbonsäure hat A. Skita[2]) aus den Ketokörpern über die Oxime auf üblichem Wege erhalten:

I. CH_3-C-CH_3, H_2C, $CH-CO.OC_2H_5$, NH_2-HC, $CH-CH_3$, CH_2

II. $CO.OC_2H_5$, NH_2, cis

III. $CO.OC_2H_5$, NH_2, trans

IV. $C-NH-CO-C$

Die gezeichneten Konfigurationen wurden erschlossen aus der Beob-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4698. — [2]) Ibid., S. 4167.

achtung, daß die cis-Form ein Lactam (IV) gibt, das nur zwei Wasserstoffatome weniger enthält, als das primär erwartete „innere Anhydrid". Die trans-Form (III) gibt keine Anhydroverbindung. Die Chlorhydrate der Amidoester lassen sich leicht trennen, da nur das der cis-Verbindung in Äther löslich ist.

II. Typus der Äthylenbindung.

Zur Isomerie der Zimtsäuren[1]) haben E. Erlenmeyer jun., C. Barkow und O. Herz[2]) einen neuen Beitrag geliefert und eine siebente Form beschrieben, die triklin kristallisiert. Aus den übrigen Beobachtungen, namentlich bezüglich der Regeneration der verschiedenen Säuren aus den Brucinsalzen geht hervor, daß es sich um äußerst labile Isomerien handelt.

Mit der Isomerie der Äthylcumar- und Äthylcumarinsäure beschäftigten sich A. Michael und A. B. Lamb[3]). Diese beiden Säuren entstehen aus Cumarin (I), 2 Mol Natriumäthylat und 1 Mol Jodäthyl und zwar die Äthylcumarsäure, wenn absoluter, die Äthylcumarinsäure, wenn 96proz. Alkohol verwendet wird:

I. (Cumarin: Benzolring mit O, CO, OH, CH) → II. (Benzolring mit $-O-C_2H_5$ und $-CH{=}CH-CO.OH$)

III. $C_6H_5-C{\equiv}C-CO.OH$.

Wird die Äthylcumarsäure so behandelt wie Liebermann und Scholz seinerzeit die Zimtsäure in Allozimtsäure übergeführt haben: Addition von Brom, Abspaltung zu Phenylpropiolsäure (III), Addition von Bromwasserstoff und Ersatz des Broms durch Wasserstoff, so entsteht Äthylcumarinsäure. Die Isomerie ist also eine der der Zimt-Allozimtsäure analoge. Ob auch hier die labilen Nebenformen sich einstellen werden?

Die Isomerie der Oxyfumar- (I) und Oxymaleïnsäure (II):

I. $\begin{matrix} HO-C-CO.OH \\ \| \\ HO.CO-C-H \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} HO-C-CO.OH \\ \| \\ H-C-CO.OH \end{matrix}$ III. $\begin{matrix} OC-CO.OH \\ | \\ HCH-CO.OH \end{matrix}$

hat A. Wohl[4]) genauer studiert. Danach scheint festzustehen, daß die Modifikationen der sogenannten Oxalessigsäure (III) vom

[1]) Dieses Jahrb. XVI, 145 (1906). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 653. — [3]) Amer. Chem. Journ. 36, 552. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2282—2312.

Schmelzp. 184° und 152° als die Hydroxygebilde I und II anzusehen sind. Ob die bei 166° schmelzende Gleichgewichtsmischung der Ketoform (III) entspricht, ist nicht entschieden; außer durch Derivate wurden die Isomeren auch durch Messungen charakterisiert. Die Verbrennungswärme (Molar) beträgt bei konstantem Volumen für I. 275,78, für II. 286,58 Cal. Als Bildungswärmen wurden ermittelt: I. 241, II. 285 Cal. Die elektrolytische Dissoziationskonstante ist bei I. 0,276, bei II. 0,2505. Die Molarrefraktionen sind wenig verschieden; sie bewegen sich in den Werten 23,90 bis 25,35, während die theoretischen Werte (je nach der Lichtfarbe) für Enol 24,68 bis 25,05, für Keto 25,69 bis 26,40 betragen.

III. Stereoisomere Stickstoffkörper.

Durch die Fortsetzung der Arbeiten von E. Wedekind und E. Fröhlich[1]) sind mit Berücksichtigung der Resultate von Jones und Thomas nun folgende positive Drehwerte der Kombination:

$$\begin{matrix} CH_3 & & I & & CH_2-C_6H_5 \\ & \searrow & & \swarrow & \\ & & N & & \\ & \nearrow & & \searrow & \\ C_6H_5 & & & & R \end{matrix}$$

festgelegt:

R	$[M]_D$ des		
	Ions Grad	Jodids in Alkohol Grad	Jodids in Chloroform Grad
C_2H_5	65	139	189
n-C_3H_7	299 (285)	354	374
i-C_3H_7	398	—	507
n-C_4H_9	254	320	346
i-C_4H_9	323 (279)	349 (374)	298
i-C_5H_{11}	287	—	395
C_3H_5	167	192 (in Aceton-Methylalkohol)	201

Für die Kombination $(CH_3)(C_6H_5)N(CH_2.C_6H_5)R$ liegen zwei Repräsentanten vor, in denen R p-Methoxy-(Anisyl) bzw. p-Äthoxyphenyl (Phenetyl) ist. Für das erstere Ammoniumion ergab sich die Molardrehung zu $+17{,}45^0$, für das zweite zu $-11{,}1^0$. Das Jodid der Anisylverbindung besaß $[M]_D + 25{,}23$ bzw. $+25{,}93^0$. Bei ihm ist die Tendenz zur Autoracemisation viel geringer als bei

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1001, 1008 u. 1647.

den übrigen quartären Ammoniumjodiden. An dem Phenetylsalz wurde beobachtet, daß die Molardrehung des Jodids (— 6,6°) kleiner ist als die des Ions.

Es ist neuerdings auch geglückt, Körper, die den asymmetrischen Stickstoff als Ringglied enthalten, zu aktivieren. F. Buckney[1]) erreichte es mittels des d-Bromcamphersulfonats beim Allylkairoliniumjodid (I), wo die Molardrehungen der Ionen — 75° bzw. + 72° betragen; E. und O. Wedekind[2]) gleichfalls bei diesem Komplex mit den molaren Drehwerten der Ionen — 80,5° bzw. + 105,7°.

I. X; CH_3, C_3H_5; N

II. X; CH_3, $CH_2—C_6H_5$; N

Die Kombination II: Methylbenzyltetrahydrochinolin = Benzylkairoliniumsalz konnte bisher trotz aller Bemühungen nicht gespalten werden.

Zu den Kombinationen des asymmetrischen Kohlenstoffs und Stickstoffs gehören die Fälle, die M. Scholtz und E. Wassermann[3]) studierten. Durch Äthylierung der beiden optisch-aktiven Formen des α-Methyl-α′-phenylpiperidins (I):

I. CH_2; H_2C, CH_2; CH_3-HC, CH-C_6H_5; N; H → II. >C C<; N; C_2H_5 III. >C C; N; C_2H_5, J, CH_2-C_6H_5

entstanden N-Äthylmethylphenylpiperidine (II), die durch Benzyljodid in die Verbindung III verwandelt wurden. Jede der optisch-aktiven Basen I (d- und l-) lieferte je zwei isomere Ammoniumjodide (III); die aus der d-Base waren die Spiegelbilder der aus der l-Base erhaltenen:

Jodide aus d-Base	α-Schmelzp.	184°	$[M]_D$ = — 30,9°	in Methylalkohol.
	β- „	205°	„ = — 46,4°	
„ „ l-Base	α- „	184°	$[\alpha]_D$ = + 7,35°	
	β- „	205°	„ + 11,03°	

Die α-Formen entstanden in reichlicheren Mengen als die β-Formen.

[1]) Proc. Cambridge Phil. Soc. 14, 177. Journ. Chem. Soc. 91, 1821. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4450. — [3]) Ibid., S. 685.

Zur Charakteristik der **Oximisomerie**

$$\underset{\text{Syn}}{\begin{array}{c}R{-}C{-}H\\ \| \\ N{-}OH\end{array}} \qquad \underset{\text{Anti}}{\begin{array}{c}R{-}C{-}H\\ \| \\ HO{-}N\end{array}}$$

dienen die Beobachtungen von R. Ciusa[1]) über die Einwirkung des Lichtes. Wie früher von H. Goldschmidt am m-Nitrobenzaldoxim festgestellt war, erzeugt Belichtung aus der Antidie Synform. Ebenso verhält sich m-Nitroanisaldoxim und p-Chlorbenzaldoxim, während Benzalanti- und Piperonalantialdoxim unverändert bleiben. Beim Benzalderivat findet sogar die Umwandlung der Syn- in die Antiform statt.

Eine dritte Oxalhydroxamsäure hat V. Paolini[2]) aus Glyoxal durch Behandlung mit Phenylsulfohydroxylamin, $C_6H_5.SO_2.NH.OH$, erhalten. Wir haben also die den drei Formeln entsprechenden Gebilde und es bleibt nur noch die Verteilung auf Syn (I), Anti (II) und Amphi (III) übrig:

I. HO—C————C—OH / ‖ ‖ / N—OH HO—N

II. HO—C—C—OH / ‖ ‖ / HO—N N—OH

III. HO—C————C—OH / ‖ ‖ / HO—N HO—N

Die Frage, ob die theoretisch prophezeite Isomerie der Typen:

N=C(R)(R′) und N=C(R)(R′) — N=N und N=N

sich wird positiv entscheiden lassen, erscheint uns auch heute noch offen, trotzdem M. Busch und E. Meussdörffer[3]) bei ihren beiden Bromphenylhydrazonen der Glyoxylsäure (I), R. Willstätter und M. Benz[4]) bei den p-Azophenolen und O. Dimroth[5]) beim Phenyltriazen (III) an die Möglichkeit der Stereoisomerie denken:

I. $Br{-}C_6H_4{-}NH{-}N{=}C\langle^{H}_{CO.OH}$

II. $HO{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}OH$ III. $C_6H_5{-}N{=}N{-}NH_2$

Von den ersten beiden Formen hat sich aber bei genauerer Untersuchung gezeigt, daß jedes Isomere in zwei Modifikationen auftritt, was die Autoren veranlaßt, an Knövenagels „Motoiso-

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma 15, II, 721. — [2]) Gazz. chim. ital. 37, II, 87. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 75, 121. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1578. — [5]) Ibid., S. 2376.

merie" zu denken. Auf diese kommen wir gleich zu sprechen, wollen aber zuvor dieses Kapitel beschließen mit dem Hinweis auf

IV. Stereoisomere Siliciumkörper.

F. St. Kipping[1]) hat die racemischen Sulfosäuren der Benzylmethyläthylpropylkombination in die Salze des aktiven Menthyl- und Bornylamins, des Hydrindamins und verschiedener Alkaloide verwandelt:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!>\! Si \!<\!\! \begin{matrix} CH_2 . C_6H_4 . SO_2 . OH \\ C_3H_7 \end{matrix} \qquad \text{und} \qquad \begin{matrix} HO \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!>\! Si \!<\!\! \begin{matrix} CH_2 . C_6H_4 . SO_2 . OH \\ C_3H_7 \end{matrix}$$

optische Spaltungen sind aber nicht geglückt. Dagegen wurden d- und l-Säure mit allerdings geringen Drehwerten (Na-Salz: $\pm 4{,}5^0$) isoliert bei der fraktionierten Kristallisation der Methylhydrindaminsalze der zwei asymmetrische Siliciumatome enthaltenden Benzyläthylpropylsilicyloxydisulfosäure:

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \quad C_2H_5 \\ HO . SO_2 . C_6H_4 . CH_2 — Si — O — Si — CH_2 . C_6H_4 . SO_2 . OH \\ C_3H_7 \quad C_3H_7 \end{array}$$

Tautomerie.

Die Anwendung des Massengesetzes auf die Tautomerieerscheinungen hat S. F. Acree[2]) gelegentlich seiner Studien über die Urazole folgendermaßen gefaßt: Die relativen Mengen zweier stabiler Derivate, die sich bilden, wenn eine Verbindung auf eine in zwei Formen im Gleichgewicht befindliche (tautomere) Verbindung reagiert, hängen ab: 1. von der relativen Reaktionsfähigkeit der tautomeren Formen, 2. von ihrem Mengenverhältnis im konstanten Gleichgewicht, 3. von der Geschwindigkeit, mit der jede der tautomeren Formen sich in die andere umwandelt bei Gleichgewichtsstörung. Die Reaktion kann aber in einzelnen Fällen noch dadurch kompliziert werden, daß Umwandlungen der neuen tautomeren Derivate ineinander oder in andere Produkte stattfinden.

Einen Beitrag zur Dynamik der Tautomerie haben N. V. Sidgwick und T. S. Moore[3]) geliefert. Am Brillantgrün:

$$C_6H_5—C \!<\!\! \begin{matrix} C_6H_4—N(C_2H_5)_2H, OH \\ C_6H_4{=}N(C_2H_5)_2—O . CO . CO . OH \end{matrix}$$

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 91, 209, 717. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 58, 385.

studierten sie kolorimetrisch die Einwirkung von Alkali und von Säure auf das Farbsalz (Oxalat) sowie die der Säure auf das Carbinol:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ HO \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4-N(C_2H_5)_2 \\ C_6H_4-N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$$

Es ergab sich die Umlagerungsgeschwindigkeit der Farbbase in Gegenwart von Alkali als proportional dem Produkt aus den Konzentrationen des Farbsalzes und des Hydroxyls. In Gegenwart von Salzsäure geht das Salz langsam in eine farblose Verbindung (saures Salz) über, eine Reaktion die umkehrbar und im Gleichgewicht ist:

$$K_1 \text{ (Farbsalz-Säure)} = K_2 \text{ (saures Salz)},$$

wo K_1 und K_2 annähernd der Kubikwurzel aus der Konzentration der Säure umgekehrt proportional sind, solange letztere nicht zu klein ist; $\frac{K_2}{K_1}$ ist von der Säure unabhängig. Die Eiwirkung von Salzsäure auf eine Lösung des Carbinols verläuft in drei Richtungen: 1. Bildung des Farbsalzes; 2. Bildung des sauren Salzes; 3. Zerfall des letzteren in Farbsalz und Säure. Wenn die Geschwindigkeiten von 2. und 3. bekannt sind, kann die von 1. durch einen komplizierten Ausdruck berechnet werden.

Das klassische Beispiel der Tautomerie, der Acetessigester, wurde neuerdings durch H. Stobbe[1]) zu Versuchen bei niedriger Temperatur (— 78° bis — 64°) herangezogen und mit Hilfe der Eisenchloridfärbung der Enolform speziell der Einfluß von Methyl-, Äthyl-, Butyl- und Amylalkohol auf die Isomerisierungsreaktion:

$$CH_3-C(OH)=CH-CO.OC_2H_5 \rightleftarrows CH_3-CO-CH_2-CO.OC_2H_5$$

festgestellt. Es ergaben sich „Reaktionsvorsprünge" gegenüber Methyl- und Äthyl- von ungefähr 11 für Butyl- und 26 für Amylalkohol. Die Isomerisierungsgeschwindigkeit wuchs also mit steigendem Molekulargewicht. Ferner kann geschlossen werden, daß die tautomerisierende Wirkung wächst mit der Abnahme des Dissoziationsvermögen der Alkohole, wie es aus den Bestimmungen der Dielektrizitätskonstanten sich ergibt.

Neue Tautomeriefälle sind vielfach beobachtet. Wir verzeichnen einige, in denen Veränderungen am Stickstoff eine Rolle spielen. J. Thiele und G. Steimmig[2]) erzeugten aus o-Phenylendiamin und Acetylaceton eine farblose Base, deren gefärbte Salze sich offenbar von der tauto-Form ableiten:

---

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 352, 132. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 955.

$$\underset{\text{(ring)}}{C_6H_4}\begin{matrix}-\overset{H}{N}-C-CH_3 \\ \quad >C-H \\ -N=\underset{CH_3}{C}\end{matrix} \rightleftarrows \underset{\text{(ring)}}{C_6H_4}\begin{matrix}-N=C-CH_3 \\ \quad >CH_2 \\ -N=\underset{CH_3}{C}\end{matrix}$$

Lactam-Lactim-Tautomerie ist bei Nachbarbindung der variablen Gruppen:

$$O=\underset{|}{C}-NH- \qquad HO-C=N-$$

wiederholt beobachtet worden. Räumliche Verhältnisse scheinen solche aber auch bei nicht direkter Bindung zu ermöglichen. Wenigstens kann man die von J. Ullmann, W. Bader und H. Labhardt[1]) beobachtete Kondensation von Akridon (I) mit Dialkylanilinen zu Dialkylaminophenylakridin (III) auf die Reaktion eines tautomeren Akridons (II) zurückführen:

I. Akridon: $C_6H_4 \langle {}^{CO}_{NH} \rangle C_6H_4$ (O an C, H an N)

II. $C_6H_4 \langle {}^{C(OH)}_{N} \rangle C_6H_4$ (C und N durch Bindung verbunden)

III. $C_6H_4 \langle {}^{C(C_6H_4-N(CH_3)_2)}_{N} \rangle C_6H_4$ (C und N durch Bindung verbunden)

Durch H. Leuchs und W. Manasse[2]) ist die Isomerie des Carbäthoxylglycylglycinesters (I) und der davon abstammenden Körper als eine solche selbständiger Lactam- und Lactimformen erwiesen:

$$R = C_6H_5$$

I. $C_2H_5O.CO.NR-CH_2-\mathbf{CO-NH}-CH_2.CO.OC_2H_5$
Schmelzp. 62 bis 65°.

II. $C_2H_5O.CO.NR-CH_2-\mathbf{C(OH)=N}-CH_2.CO.OC_2H_5$
Schmelzp. 105 bis 106°.

Nach E. Merck[3]) reagiert der Guanylharnstoff mit Dialkylcyanessigester, Dialkylmalonnitril und Dialkylmalonylhaloid in zwei tautomeren Formen:

I. $NH_2-CO-NH-\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}=N-H$ II. $NH_2-CO-N=\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}-NH_2$

A. Werner[4]) zeigte, daß die Salze der Rhodanwasserstoffsäure in isomeren Formen auftreten, die konstitutionell im selben Verhältnis stehen wie Senföle und normale Rhodanester:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4795. — [2]) Ibid., S. 3235. — [3]) D. R.-P. 180119. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 767.

$$R—N=C=S \qquad R—S—C\equiv N$$

Namentlich bei den Kobaltkomplexverbindungen sind Rhodanato- und Isorhodanatoreihen beobachtet worden. Das „anorganische“ Analogon — Nitrite und Nitrokörper —:

$$R—O—N=O \qquad R—N\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{matrix}$$

also der tautomere Charakter der salpetrigen Säure, ist gleichfalls durch Beispiele der Kobaltkombinationen belegt worden. Trotzdem die Grenzen zwischen Tautomerie und

Pseudomerie

nicht ganz sicher festgehalten werden können, wollen wir auch in diesem Jahre[1]) hier die neueren Beobachtungen von A. Hantzsch zusammenfassen.

Die Nitrophenolderivate[2]) bestehen ganz analog wie die Diazokörper in zwei Hauptgruppen, einer farblosen und einer farbigen, und in drei Untergruppen, da die farbigen Formen in zwei isomeren Reihen auftreten: 1. farblose echte, stabil in Form der echten Alkyl- und Acylderivate; labil oder richtiger isomerisierbar in Form der freien farblosen Nitrophenole durch Übergang in: 2. farbige isomerisierte (chinoide) Chromo-Nitrophenolderivate, stabil in der Form der Chromo-Salze, labil in Form der Chromo-Nitrophenoläther.

A. Gelbe Salze analog den gelben Diazosulfonaten.
B. Rote „ „ „ roten „

Am deutlichsten zeigten sich diese Variationen an den isomeren Salzen des Tribromdinitrophenols (I):

I. $O_2N—C—C—Br$ / $Br—C\langle\ \rangle C—OH$ / $O_2N—C—C—Br$

II. $C_6H_4\langle$ O / $N—O—Me$, $\|$ O

III. $C_6H_4\langle$ O | / $N—O—Me$, $\|$ O

Die Formulierung dieser Isomerie denkt sich der Autor vorläufig durch die Entwickelung der chinoiden Form (III), die er gegenüber der „ketoiden“ (II) bevorzugt:

$C_6H_4—O—R$ | NO_2 farblos

$C_6H_4—O$ \/ $N—O—Me$ $\|$ O rot

$C_6H_4—O$ \/ $Me—O—N$ $\|$ O gelb

[1]) Vgl. dieses Jahrb. XVI, 152 (1906). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 330.

Weiter wurden die drei Salzrepräsentanten bei den Nitroketonen[1]) gefunden:

```
—C=O                  —C—O              —C—O
 |                     ||  |             ||  |
C=N—O—Me     →        —C—N—O—Me         —C—N=O
  ||                       ||                |
  O                        O            Me—O
leuko                     syn    (chromo)   anti
```

Mit Recht hält Hantzsch diese Bilder nur für Annäherungsformeln. Aus Dinitrokörpern[2]) wurden gelbe, rote, grüne, violette und farblose Salze dargestellt. Auf die Einwände, die mehrfach gegen Hantzsch' Auffassung, namentlich von Kauffmann geltend gemacht wurden, können wir nicht eingehen, müssen aber anführen, daß auch die interessante Beobachtung von H. A. Torrey und W. H. Hunter[3]) über ein weißes (I) und ein rotes (II) Silbersalz des Tribromphenols in der Formulierung der Autoren:

```
                                                   Ag
       CH—CBr                              CH—C<
I. Br—C<       >C—O—Ag          II. Br—C<        Br
       CH=CBr                                     >C=O
                                           CH=CBr
```

eine gewisse Analogie mit den Vorstellungen von Hantzsch zeigt.

Letzterer Forscher hat dann noch gemeinsam mit K. Scholtze[4]) die Existenz und Stabilität der farbigen Modifikationen von Silbersalzen halogenierter Phenole studiert und die konstitutiven Einflüsse in folgender Übersicht aufgedeckt:

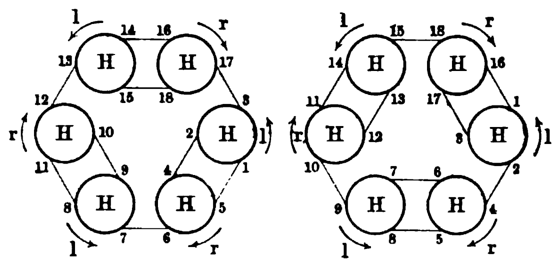
	Silbersalze von		
	Chlorphenolen	Bromphenolen	Jodphenolen
Mono-Hal.-phenol	o, m-p-, farblos	p-, farblos	p-, farblos
Di	2.4, „	2.4 „	2.4, „
Di-Hal.-p-kresol .	2.6, gelb	2.6 (orange + 1 oder $3 H_2O$) farblos	2.6, „
Tri-Hal.-phenol .	2.4.6, gelb	2.4.6, ziegelrot farblos	2.4.6, „
Tetra	gelb	„	—
Penta	gelb	„	—

Formeln wie die oben sub II gegebene von Torrey und Hunter wollen Hantzsch und Scholtze nicht zulassen, da die direkte Bindung von Silber an Kohlenstoff nach den bei Quecksilbersalzen gemachten Beobachtungen nicht wahrscheinlich ist.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1523. — [2]) Ibid., S. 1533. — [3]) Ibid., S. 4332. — [4]) Ibid., S. 4875.

Motoisomerie.

„Es ist erstaunlich, wie groß der Widerstand der Chemiker gegen die Erörterung innermolekularer Atombewegung bis jetzt gewesen ist, obwohl Atome innerhalb der Molekel ohne Bewegung kaum möglich erscheinen, und jeder Chemiker auch annimmt, daß die Atome in den Molekülen Bewegungen ausführen. Alle Versuche, gewisse chemische Erscheinungen auf Grund von Bewegungsannahmen zu erklären, wie Kekulés Bewegungsannahmen, Laars Erklärung tautomerer Verbindungen, Bischoffs dynamische Hypothese, Tanatars Energieisomerie, Molinaris Motochemie, Knorrs fließende Doppelbindungen, hat man mit ziemlicher Zurückhaltung aufgenommen.“ E. Knövenagel, der diese Betrachtung in seiner Abhandlung: „Entwickelung der Stereochemie zu einer Motostereochemie“[1]) anstellt, findet den Grund der steckengebliebenen Entwickelung darin, daß alle diese Theorien bei den Anregungen zu einer experimentellen Arbeit mehr oder weniger versagten. Die nun von ihm aufgestellte Theorie führt zur Berechnung von Isomeriezahlen, die sich allerdings experimentell prüfen ließen, wenn nicht, je feiner die Isomerieart wird, desto leichter die Hintertür der „Instabilität“ die entscheidende Rolle des Experiments beeinträchtigen würde. Da ich selbst seit langem gewöhnt bin, nicht anders als „motosterisch“ zu denken und davon unter anderem auch beim Sammeln der „Materialien der Stereochemie“[2]) Zeugnis gegeben habe, fällt es mir schwer, hier die Einzelheiten der Knövenagelschen Entwickelungen wegzulassen, aber die Rücksicht auf den Raum verlangt es, und so möge es denn genügen, die Anwendungen auf die Benzolderivate zu charakterisieren. Aus den Motoformeln des Benzols, in der die



Kreise die C-Atome bedeuten und von der Bewegung der ihnen aufgelagerten H-Atome abgesehen wird, leiten sich folgende Isomerien ab, bei denen a und b Substituenten gewöhnlicher Art,

[1]) Verhandlungen des naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg 9, 191—221; vgl. dieses Jahrb. XIII, S. 130 (1903). — [2]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1904.

c und d solche mit gewisser asymmetrischer Gruppierung, wie Nitro, Carboxy, sind. Die in diesen Gruppen stattfindenden asymmetrischen Bewegungen vergrößern oder verkleinern die Rotationsgeschwindigkeiten der Benzolkohlenstoffatome. Es sind demnach auch bei Monosubstitutionsprodukten des Benzols Isomere mit verschiedenem Energieinhalt möglich. Ob Isomere, bei denen keine Verschiedenheiten in den Energieinhalten ableitbar sind, überhaupt zu existieren vermögen, kann nicht vorausgesagt werden. Am Modell unterscheiden sich die Motoisomerien feinster Art dadurch, daß sie infolge entgegengesetzter Rotation der Benzolkohlenstoffatome nicht zur Deckung gebracht werden können: sie zeigen eine nur in Bewegungsunterschieden bestehende Asymmetrie ihrer Molekeln.

Zahl der möglichen Moto-mono- und -disubstitutionsfälle beim Benzol:

	Mono		Di					
	a	c	a a	a b	c a	c c	c d	
Nur für verschiedenen Energieinhalt	1	2	1	1	2	3	4	für ortho-, meta- und para-Reihe gültig
Fälle auch gleichen Energieinhalts	2	4	1 2	2 2	4 4	4 6	8 8	für ortho- u. para-Reihe für meta-Reihe

Außer den altbekannten Beispielen des **Benzophenons**[1]) und der **Zimtsäuren** führt **Knövenagel** eine Reihe von Fällen an, die seither als „**Polymorphie**" jeder „Erklärung" sich entzogen, und ist mit **Vorländer** der Zuversicht, daß das Mikroskop noch zahllose neue Isomere zutage fördern wird. Auf **Vorländers** Beobachtungen über neue Formen kommen wir in dem Kapitel der „**physikalischen Regelmäßigkeiten**" zurück, da es sich zurzeit darum handelt: Wie lauten die **Regeln**, die **Bedingungen** für das Auftreten der Polymorphie im Sinne der feineren Isomerie?

Daß doppeltes Schmelzen und Kristallisieren nicht auf **Tautomerie** beruhen, hat D. **Vorländer**[2]) nachgewiesen. Überall wo Tautomerie möglich war, fehlte die kristallinisch-flüssige Phase. Sobald man aber in solchen Substanzen den tautomeren Wasserstoff durch Alkylierung oder Acylierung festlegte, trat die kristallinische Flüssigkeit auf.

Weiteres, namentlich das reichhaltige Material, soll uns an der angegebenen Stelle beschäftigen. Zum Schluß aber dieses

[1]) Vgl. C. A. **Bischoff**, dieses Jahrb. I, S. 129 (1891). — [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 57, 359.

neuen an die Tauto- und Pseudomerie angegliederten Kapitels sei ein leicht zugänglicher Spezialfall hier ausgeführt.

J. v. Ostromisslenski[1]) hat die beiden „Modifikationen“ des o-Nitrotoluols genauer untersucht. Kühlt man die frischen Destillate bis — 20° rasch ab, so erstarren sie je nach der Temperatur, bei der sie gesammelt wurden, in der labilen α-Form (Siedeintervall 218—221°) oder in der stabilen β-Form (Siedeintervall 221—224°). Letztere kam also aus der überhitzten Fraktion, da o-Nitrotoluol bei 218° siedet. Bringt man das flüssige Destillat in Kältemischungen von — 50 bis — 60°, so tritt zuerst die α-Form auf, die sich von selbst nach einer sehr kurzen Zeit in die β-Form verwandelt, wobei ein charakteristisches Knistern zu hören ist. Die Modifikationen sind monotrop; Schmelzp. α: — 10,56°, β: — 4,14°. Es existieren außer diesen Modifikationen des Nitrotoluols noch von anderen o-Toluol- (Chlor, Brom, Amido) derivaten je zwei mit ähnlichen Schmelzpunktsdifferenzen, ferner wurden zwei Formen des o-Chlorphenols beschrieben, von denen jede in ihrem bestimmten Temperaturbereich stabil ist. Die bekannte (α) Form schmilzt bei + 7°, die neue in Würfeln kristallisierende bei 0°. Hier liegt ein Fall enantiotroper Modifikationen vor. Es scheint außerdem noch eine dritte Form mit dem „scharfen“ Schmelzp. — 4,1° zu existieren. Während für je zwei Formen die Kekulésche Formel mit der Knövenagelschen Deutung (I und II) ausreichen würde, könnte für die dritte Form vorläufig kein Ausdruck gefunden werden, wenn man nicht die Keto-Formel (III) mit heranzieht:

```
     X—C     C—CH₂(OH)              X—C     C—CH₂(OH)
I.  H—C<          >C—H        II.  H—C<          >C—H
     H—C     C—H                    H—C     C—H

              X—C     C=O
      III.  H—C<          >C—H
              H—C     C—H
                |
                H
```

Polymerie.

Die Studien von F. Auerbach und H. Barschall über Formaldehyd bringen in der zweiten Abhandlung[2]) Näheres über die festen Polymeren dieses Aldehyds. Polyoxymethylene werden vier unterschieden: α) Schmelzp. 163—168°, bei 189° be-

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 57, 343. — [2]) Arbeiten d. Kais. Gesundheitsamts 27, 183.

steht der Dampf im wesentlichen aus CH_2O; β) Schmelzp. wie zuvor, ist bei 184° dissoziiert und geht bei 100° über in γ), das sich beim Erhitzen zunächst wie die vorigen verhält, aber zwischen 184 und 198° Dämpfe gibt, die neben einfachen CH_2O-Molekeln auch eine beträchtliche Anzahl polymerer enthalten. δ) aus γ durch dauerndes Kochen mit Wasser dargestellt, schmilzt vor der Verdampfung beim Erhitzen im offenen Gefäß, während dies bei den anderen nur im geschlossenen Rohr erzielbar ist. Zwischen 190 und 240° entsendet diese Form hochmolekulare Dämpfe, die nur langsam in einfachere Molekeln zerfallen. Gegen Natriumsulfitlösung reagieren α und β, γ und δ nicht. Die alten „Polymeren": „Paraformaldehyd" und „α-Trioxymethylen" wurden gleichfalls genauer untersucht. Ersterer ist ein amorphes Polymeres von mindestens dreifacher Molekulargröße und schwankendem Gehalt an adsorbiertem Wasser; letzteres entsteht durch Sublimieren von Polymeren in wässerige Vorlagen. Der Paraformaldehyd wird von S. Berliner[1]) als „Paraformkalk" zur Herstellung desinfizierender Seifen verwendet.

Ihr Patent[2]), aus polymerem Formaldehyd den gasförmigen Aldehyd zu entwickeln, haben die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[3]) dahin erweitert, daß statt alkalischer Superoxyde Persäuresalze verwendet werden.

Vom Metaldehyd haben A. Hantzsch und J. Oechslin[4]) nachgewiesen, daß er ein höher Molekulares des Paraacetaldehyds ist, also die ziemlich verbreitete Annahme der Ring-cis-trans-Stereoisomerie bei diesen Körpern wegzufallen hat. Metaldehyd ist in Phenollösung tetra-, in Thymol höchstwahrscheinlich hexamolekular.

Vom Hexahydrobenzaldehyd (I) haben N. Zelinsky und J. Gutt[5]) neuerdings

I. $CH_2\langle\frac{CH_2\ CH_2}{CH_2\ CH_2}\rangle CH{-}CHO$ II. $HCO{-}CHO$ III. $[(CHO)_2]_3$

einen langsamen Übergang in eine bei 202° schmelzende trimere Metaform beschrieben und dabei an die von O. Wallach[6]) beobachtete rasche Polymerisation unter dem Einfluß von Säuren erinnert.

C. Harries und P. Temme[7]) charakterisierten das mono- (II) und das trimolekulare Glyoxal, sowie eine ganz unlösliche Modifikation, die zum Unterschied vom Debusschen Glyoxal

---

1) D. R.-P. 189208. — 2) D. R.-P. 177053. — 3) D. R.-P. 181509. — 4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4341. — 5) Ibid., S. 3050. — 6) Liebigs Ann. d. Chem. 347, 316. — 7) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 165.

und Polyglyoxal = $[(CHO)_2]n$ als Paraglyoxal $[(CHO)_2]x$ bezeichnet wird. Von den beiden letzteren Modifikationen sind die Molekulargrößen unbekannt. Das unter besonderen Vorsichtsmaßregeln aus technischem Glyoxal und Phosphorpentoxyd erhältliche Glyoxal I stellt goldgelbe Kristalle dar, die bei 15° schmelzen und bei 50° (742 mm) sieden. Die Dämpfe sind intensiv smaragdgrün gefärbt, sie brennen mit violetter Flamme. Nach kurzer Zeit polymerisiert sich der feste Körper. Das aus Zimtaldehyd und Ozon zunächst als Ozonid gewonnene und durch Behandeln mit warmem Wasser als Öl isolierte trimere Glyoxal bläht sich im Kapillarrohr zwischen 100 und 130° auf, färbt sich bei 175° braun und verkohlt ohne zu schmelzen gegen 200°.

Vom Äthylenoxalat existieren nach C. A. Bischoff[1]) auch zwei Formen. Die stabile schmilzt bei 171—172°, die labile bei 149—150°. Letztere war früher aus dem Ester I erhalten worden:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_2\text{—}OH & O\text{—}C_2H_5 \\ | & | \\ CH_2\text{—}O\text{—}CO\text{—} & CO \end{matrix} = HO\text{—}C_2H_5 + \begin{matrix} CH_2\text{—}O\text{—}CO \\ | \qquad\quad | \\ CH_2\text{—}O\text{—}CO \end{matrix}$$

Sie entsteht aber auch nach II, wenn das Glykol im Überschuß:

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} CH_2\text{—}OH \\ | \\ CH_2\text{—}OH \end{matrix} + C_2H_5O\text{—}CO\text{—}CO\text{—}OC_2H_5 = \begin{matrix} CH_2\text{—}O\text{—}CO \\ | \qquad\quad | \\ CH_2\text{—}O\text{—}CO \end{matrix} + 2\,C_2H_6O$$

während die hochschmelzende Form sich bildet, wenn der Ester im Überschuß vorhanden ist.

Umlagerungen.

Eine neue Methode zum Studium intramolekularer Umwandlungen wendeten T. S. Patterson und A. Mac Millan[2]) an, indem sie die Veränderung des Drehungsvermögens an dem als Lösungsmittel benutzten optisch-aktiven Körper bestimmten. Insbesondere lassen sich so genaue Messungen der desmotropen Umlagerungen ausführen. Als Beispiele wurden Syn- und Antioxime, Enol-Aldo-Fälle in Äpfel- und Weinsäureester studiert.

Vom Isobutyl stellte L. Henry[3]) eine Isomerisation in Trimethylcarbyl fest. Das Amin I liefert mit salpetriger Säure ein Gemisch der Alkohole II und III und zwar letzteren mit 75 Proz. als Hauptprodukt:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. S. 2803. — [2]) Chem. Soc. Journ. 91, 504; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2564. — [3]) Compt. rend. 145, 899.

I. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH—CH_2—NH_2$ II. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH—CH_2—OH$ III. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$

Diese „Salpetrigsäureisomerisation" gleicht in vielen Punkten der Isomerisation der Haloidester durch Hitze. Sie ist um so reichlicher, je wasserstoffärmer der dem Rest $CH_2—NH_2$ angegliederte Komplex ist, d. h. je mehr Verzweigungen sich anschließen. So liefert Propylamin (IV) 58 Proz. Isopropylalkohol und Trimethyläthylamin (V) ausschließlich Dimethyläthylcarbinol (VI):

IV. $CH_3—CH_2—CH_2—NH_2 \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH—OH$ V. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH—CH_2—NH_2$

VI. $CH_3.CH_2—\!\!\begin{matrix}CH_3\\ \\CH_3\end{matrix}\!\!>C—OH$

Mit den Umlagerungen der Chinole hat sich E. Bamberger[1]) beschäftigt und gemeinsam mit seinen Schülern der von ihm aufgestellten Hypothese eine wenigstens indirekte experimentelle Grundlage zu geben versucht. Die den Chinolen eigentümlichen, zu Hydrochinon-(I) und Resorcin-(II) Derivaten führenden Umlagerungserscheinungen werden durch die Annahme von Zwischenprodukten plausibel gemacht:

I. $\begin{matrix}CH_3—C—OH\\HC\quad CH\\HC\quad CH\\CO\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3—C—OH\\HO.HC\quad CH\\H.HC\quad CH\\CO\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}HO—C—OH\\CH_3.HC\quad CH\\HC\quad CH\\CO\end{matrix}$

$\longrightarrow \begin{matrix}C—OH\\CH_3.C\quad CH\\HC\quad CH\\C—OH\end{matrix}$

II. $\begin{matrix}CH_3—C—OH\\HC\quad CH\\HC\quad C.CH_3\\CO\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C—OH\\CH_3—C\quad CH\\HC\quad C.CH_3\\C—O.CH_3\end{matrix} + \begin{matrix}C—CH_3\\CH_3.O—C\quad CH\\HC\quad C.CH_3\\C—O.CH_3\end{matrix}$

Für den Umlagerungszyklus: Pinakolin $\rightleftarrows$ Tetramethylenäthylenoxyd hat M. Delacre[2]) unter der Annahme, daß das Pinakolin durch eine einzige Formel ausgedrückt werden muß, folgende Ausdrücke erwiesen:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1893—1958, 2236—2274. — [2]) Bull. Soc. Chim. [3] 35, 1088; [4] 1, 455.

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C-OH \\ | \\ (CH_3)_2C-OH\end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix}(CH_3)_3CO \\ | \\ CH_3\end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix}(CH_3)_2C \\ | \\ CH_2-CH(OH)-CH_3\end{matrix}$$

$$\rightleftarrows \begin{matrix}(CH_3)_2C \\ \| \\ (CH_3)_2C\end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix}(CH_3)_2C-OH \\ | \\ (CH_3)_2C-OH\end{matrix}$$

Die Umlagerung von Chinonphenylhydrazonen in Oxyazoverbindungen haben R. Willstätter und H. Veraguth[1]) durch folgende Reaktion veranschaulicht:

$$\bigcirc-\underset{\displaystyle CO-C_6H_5}{\underset{|}{N}}-N=\bigcirc=O$$

$$\rightarrow \bigcirc-N=N-\bigcirc-O-CO-C_6H_5$$

Diese Veränderung des Benzoylderivates geschieht durch Schütteln der ätherischen Lösung mit pulverförmigem Kali in der Kälte. Die analoge Wanderung der Acetylgruppe vollzieht sich erst in siedendem Äther.

O. Dimroth und M. Hartmann[2]) verlegten Säurereste vom Kohlenstoff an den Stickstoff, so daß Azokörper in Hydrazonkörper übergingen:

$$(Ac)_3C-N=N-C_6H_5 \rightarrow (Ac)_2C=N-\underset{\displaystyle Ac}{\underset{|}{N}}-C_6H_5$$

Umgekehrt beobachteten H. Wieland und H. Bauer[3]) die Bildung der stabilen asymmetrischen Hydrazonform aus der labilen Azoform unter dem Einfluß von Alkali am Azodicarbonamidoxim:

$$NH_2-\underset{\displaystyle N-OH}{\underset{\|}{C}}-N=N-\underset{\displaystyle N-OH}{\underset{\|}{C}}-NH_2 \rightarrow NH_2-\underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{C}}=N-NH-\underset{\displaystyle N-OH}{\underset{\|}{C}}-NH_2$$

Abspaltungen.

Den Wasseraustritt aus den hydroaromatischen Alkoholen bei ihrem Übergang in Benzolderivate hat K. Auwers[4]) dadurch definitiv aufgeklärt, daß er die Zwischenprodukte als Alkylidendihydrobenzole erkannte:

$$\begin{matrix}H_3C-C-CHCl_2 \\ \text{(Ring)} \\ HO-C-CH_2-R\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}H_3C-C-CHCl_2 \\ \text{(Ring)} \\ C=CH-R\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}C-CH_3 \\ \text{(Ring)} \\ C-CHR-CHCl_2\end{matrix}$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1432. — [2]) Ibid., S. 4460. — [3]) Ibid., S. 1680; vgl. K. Auwers, ibid., S. 2154. — [4]) Liebigs Ann. d. Chem. 352, 244.

Die Abspaltung von Alkoholen aus den Glycerinäthern führt nach M. Sommelet[1]) zu α-substituierten Akroleïnen, die stark riechen:

$$R'O-CH_2-CR(OH)-CH_2-OR' = R'OH + R'O-CH_2-CHR-CHO \longrightarrow R'OH + CH_2{=}CR-CHO.$$

Chlorwasserstoff entzieht die Basler Chemische Fabrik[2]) dem Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit wasserfreien, leicht schmelzbaren Metallsalzen der höheren Fettsäuren bei 200°. Dabei kann man einen Teil des gebildeten Camphens direkt, den Rest nach Beendigung der Reaktion mit Wasserdampf abdestillieren:

$$2\,C_{10}H_{16}.HCl + Me(O.CO.R)_2 \longrightarrow 2\,C_{10}H_{16} + 2\,HO.CO.R + MeCl_2$$
$$[Me = Cu\text{-}, Mn\text{-}, Pb\text{-}, Hg\text{-}].$$

Die Spaltung der Kohlenwasserstoffe in ihre Elemente durch Erhitzen mit fein verteiltem Aluminium hat M. Kusnetzow[3]) bei einer dem Schmelzpunkt der Metalle nahen Temperatur studiert. Der Kohlenstoff gibt teils Carbid, teils lagert er sich als solcher ab; er wurde gewogen, der Wasserstoff gemessen. Methan, Äthan, Äthylen und Acetylen sind quantitativ gespalten worden:

$$C_nH_m = nC + mH.$$

Alkohol zerfällt nach J. B. Senderens[4]) bei 350° durch Kontakt mit Tierkohle in Äthylen, Formaldehyd, Methan und Wasser:

$$CH_3-CH_2-OH = CH_2{=}CH_2 + H_2O;\ \text{bzw.}\ HCO.H + CH_4.$$

Propylalkohol liefert schon bei 300° Propylen. Reiner werden die ungesättigten Kohlenwasserstoffe erhalten, wenn man bei 200—240° roten Phosphor als Katalysator verwendet.

Holzkohle erzeugt nach G. Lemoine[5]) bei etwa 350° aus Alkohol in der Hauptsache Acetaldehyd und Wasserstoff.

Den Zerfall des Zinnformiats in Kohlensäure und Formaldehyd (bei 180°):

$$H.CO.O.Sn.O.CO.H = SnO + CO_2 + CH_2O$$

hat sich M. Goldschmidt[6]) patentieren lassen. Eine Nebenreaktion führt zu Ameisensäuremethylester:

$$3\,Sn(O.CO.H)_2 \longrightarrow 3\,CO_2 + 3\,SnO + HCO.H + HCO.O.CH_3.$$

H. Wieland[7]), der die Spaltung der Benznitrolsäure beobachtet hatte, verfolgte neuerdings die Zersetzung der Methyl-

---

[1]) Ann. Chim. Phys. 9, 484. — [2]) D. R.-P. 185042. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2871. — [4]) Compt. rend. 144, 381. — [5]) Ibid., S. 357. — [6]) D. R.-P. 183856; Chem.-Ztg. 31, 608. — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2523; 40, 418, 1673.

nitrolsäure. Wasser und verdünnte Säuren lieferten in reichlicher Menge Ameisensäure und Stickoxydul (I):

$$\begin{matrix} H-C=N-OH \\ | \\ O=N=O \end{matrix} \longrightarrow I. \begin{matrix} HCO \\ | \\ O-H \end{matrix} + N_2O;\quad II.\ H-C=N=O \longrightarrow C=N-O-H$$

Je nach den Reaktionsbedingungen aber bildet sich in mehr oder minder großer Menge Knallsäure. Dadurch läßt sich der Weg, der vom Alkohol zu dieser Säure führt, bedeutend besser übersehen, als früher und etwa folgendermaßen in Etappen zerlegen:

$$CH_3-CH_2-OH \longrightarrow CH_3-CHO \longrightarrow HO-N=CH-CHO$$
$$\longrightarrow HO-N=CH-CO.OH \longrightarrow HO-N=C(NO_2)-CO.OH$$
$$\longrightarrow HO-N=C(NO_2)-H\,[+CO_2] \longrightarrow HO-N=C + HO-N=O.$$

Die Dissoziation der Ammoniumjodide haben H. O. Jones und J. R. Hill[1]) studiert. Früher war beobachtet worden, daß bei der Einwirkung von Methyljodid auf quarternäre Basen eine Verdrängung von Alkyl oder Benzyl durch Methyl stattfindet. Als Ursache wurde die Dissoziation der Jodide in der Methyljodidlösung erkannt; das hierbei entstehende tertiäre Amin verbindet sich sodann mit Jodmethyl:

$$R_3N\begin{matrix} \diagup X \\ \diagdown J \end{matrix} = R_3N + XJ. \quad R_3N + CH_3J = R_3N\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown J \end{matrix}$$

Die Trimethylverbindung ist stets die schwerstlösliche. Die Reaktivität der einzelnen Gruppen R ist sehr verschieden und hängt von der Größe der Dissoziation und der Löslichkeit ab. Äthyl und Isobutyl werden sehr leicht, Propyl, Butyl, Isopropyl leicht, Isoamyl am schwersten verdrängt.

Additionen.

Zur Hydrogenisation benutzte W. Ipatiew[2]) wie früher Wasserstoff unter hohem Druck und als Katalysatoren Eisen bei meist 400°, und neuerdings Nickeloxyd bei 225—260°. Resultate der letzteren Versuche zeigt folgende Übersicht:

Aceton	⟶	Isopropylalkohol
Phenol	⟶	Hexahydrophenol
Diphenyl	⟶	Dicyklohexyl
Naphtalin	⟶	Tetrahydronaphtalin (?)
Dibenzyl	⟶	Dicyklohexyläthan
Benzophenon	⟶	Diphenylmethan

Dekahydroderivate aus: Hydriertem Naphtalin, α- und β-Naphtol: Anthracen $C_{14}H_{10} \longrightarrow C_{14}H_{24}$.

Hier liegen also Darstellungsmethoden vor.

Hydrophenanthrene haben J. Schmidt und R. Mezger[3])

---

[1]) Chem. Soc. Journ. 91, 2083. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1270, 1281; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 39, 621, 693. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4240.

dargestellt, und zwar teils mittels Jodwasserstoff und Phosphor, teils mittels Natrium und Amylalkohol und mittels Wasserstoff nach Sabatier und Senderens. Es existieren zurzeit vom Phenanthren: 9, 10-Dihydro-, α-Tetrahydro-, β-Tetrahydro-, Hexa-, Okto-, Deka-, Dodekahydroderivat. Die Schwierigkeiten, die der Bildung des Perhydrophenanthrens entgegenstehen, fassen die Autoren als sterische auf: die mit C markierten Atome sind hier (I) wie beim Fluoren (II) räumlich so angeordnet, daß der Wasserstoff sich nicht anlagern kann:

I. C=C   II. C=C

Das Fluoren[1]) ist der Hydrierung verhältnismäßig schwer zugänglich. Wenn es aber Wasserstoff addiert, so lagert es sogleich 10 Atome an.

Die Anlagerung von Wasserstoff an die Cyanhydrine ist bisher nicht gelungen. Nunmehr haben die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[2]) bei den Cyanhydrinen der aromatischen Aldehyde und Ketone unter sorgfältiger Kühlung, sowie unter Vermeidung größerer Mengen freier Säure mit Natriumamalgam und verdünnten Säuren die Reduktion:

$$R{-}C\begin{cases}OH\\H\\C{\equiv}N\end{cases} \longrightarrow R{-}C\begin{cases}OH\\H\\CH_2{-}NH_2\end{cases}$$

verwirklicht und so die therapeutisch verwertbaren Äthanolamine erzeugt.

Die elektrolytische Addition von Wasserstoff

$$R{-}\overset{\beta}{C}H{=}\overset{\alpha}{C}H{-}CO.OR \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}CO.OR$$

an die ungesättigten Säuren und Ester mittels Kathoden von platiniertem Platin und palladiniertem Palladium[3]) haben sich C. F. Böhringer u. Söhne[4]) patentieren lassen.

Die Addition von Brom an ungesättigte Säuren haben J. J. Sudborough und J. Thomas[5]) bei 15° in Tetrachlorkohlenstofflösung gemessen. Sonnenlicht beschleunigt. Im Dunkeln wird die α-β-Bindung nur langsam aufgehoben, andere Stellen der Kette aber sättigen sich so rasch, daß man darauf ein Verfahren zur Erkennung der α-β-ungesättigten Säuren gründen kann.

Die Additionen von Halogenen an Doppelbindungen sind bekanntlich bimolekulare Reaktionen:

$$CH_2{=}CH{-}R + X_2 = CH_2X{-}CHX{-}R.$$

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4567. — [2]) D. R.-P. 193634. — [3]) D. R.-P. 187788. — [4]) D. R.-P. 189332. — [5]) Chem Soc. Proc. 23, 147.

Für die Umsetzung von Brom mit Stilben bzw. Phenylzimtsäurenitril wurde dieses neuerdings von H. Bauer und H. Moser[1]), für die Jodierung der Allylalkohole von W. Herz und B. Mylius[2]) durch Geschwindigkeitsmessungen bestätigt.

Die Halogenwasserstoffverbindungen HBr und HJ im nascenten Zustande an ungesättigte Säuren anzulagern, haben sich die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[3]) patentieren lassen. Das Brom kann in den Produkten durch Jod ersetzt werden, wenn man Jodmetalle in Eisessig einwirken läßt.

Die Addition von Schwefel bzw. Schwefelchlorür an den Kautschuk hat A. Ditmar[4]) zu einer „Theorie der Kautschukvulkanisation" gestaltet. Die Additionsprodukte bilden eine kontinuierliche Reihe von $(C_{10}H_{16})_{10}S_2$ bis $(C_{16}H_{16}S_2)_{10}$. In der Harriesschen Formel[5]) ist der Vorgang der Schwefelung:

```
       CH3                       CH3           Cl   Cl  CH3
        |                         |            |     \  /
  —CH···C—              —CH——————C—          —CH      C——
   |    |      →   I.      >S  S<        II.    >S  S<
  —C·······CH—          —C——————CH—          —C——————CH—
   |                     |                    |
  CH3                   CH3                  CH3
```

so (I) zu fassen, daß die beiden S-Atome zwei neungliedrige Ringe mit dem mittleren sechsgliedrigen verbinden, während die Addition von Schwefelchlorür im Sinne von (II) stattfindet.

Die Addition von Schwefelwasserstoff an organische Basen findet nach W. Peters[6]) bei tiefer Temperatur (—70°) statt. Die Sulfide sind nur bei niedrigen Temperaturen beständig. Auch Kohlensäure addiert sich zu Carbaminaten.

Auf vierwertigen Sauerstoff führen E. Briner und E. Cardoso[7]) die Verbindung des Schwefeldioxyds mit Methyläther (I) zurück, die nur unter erhöhtem Druck existiert:

```
     CH3—O—CH3               C2H5\    /AlBr2
I.       ||        [?]   II.      >O<   ·      [?].
       O=S=O                 C2H5/    \Br
```

Bei 153° ließen sich die charakteristischen Erscheinungen des kritischen Punktes beobachten. Der kritische Druck beträgt etwa 62 Atmosphären.

Nähere Angaben über die zuerst von Nicklis[8]) beschriebene Verbindung des Aluminiumbromids mit Äther (II) machte

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 818. — [2]) Ibid., S. 2898. — [3]) D. R.-P. 186214; 186740; 187449; 188434. — [4]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 1, 167. — [5]) Dieses Jahrb. XV, S. 206 (1905). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1478. — [7]) Compt. rend. 144, 911. — [8]) Ibid. 52, 869.

W. Plotnikow [1]). Die komplexe bei 47° schmelzende Verbindung ist im allgemeinen beständig, nur Wasser zersetzt sie sehr leicht. Während Aluminiumbromid in Brom, Schwefelkohlenstoff und Chloroform die Elektrizität nicht leitet, findet Leitung statt, wenn die komplexe Verbindung in diesen Lösungsmitteln untersucht wird.

Additionen an die im Vorjahr [2]) beschriebenen Trialkylphosphine, -arsine und -stibine haben A. Hantzsch und H. Hibbert [3]) unternommen, ohne die nach Analogie der Stickstoffkörper (I) erwartete Koordinationsisomerie zu finden:

$$\text{I.}\ [(Alk)_3N(OH)]Br \text{ und } [(Alk)_3NBr]OH \qquad \text{II.}\ (Alk)_3P,(As,Sb){<}^{x}_{y}$$

Der Grund ist nach den Autoren darin zu suchen, daß die Elemente P, As und Sb schon in Form ihrer einfachsten Halogenverbindungen (II) fünfwertig auftreten.

Auf die Bedeutung der „Alkoholatsalze" für seine „Theorie der Basen" hat A. Werner [4]) aufmerksam gemacht und eine kleine Anzahl solcher Fälle zitiert. Für die „Systematik der labilen Verbindungen" wäre ein eingehender Vergleich aller „Aquo"-verbindungen mit „Alkoholat"-verbindungen in erster Linie erforderlich. Daran müßten sich dann die „Phenolat"-verbindungen schließen. Die Assoziationsfaktoren von Phenolen selbst im flüssigen Zustande haben D. Th. Hewitt und Th. F. Winmill [5]) aus den gemessenen Oberflächenspannungen berechnet. Orthostellung bringt auch hier die größte sterische Hinderung mit sich.

Substitutionen.

Chlorierungen bei Anwesenheit von Thallochlorid hat V. Thomas [6]) durchgeführt. Sie verlaufen ebenso wie die mit Eisenchlorid bewirkten. Bei den Versuchen mit Essigsäure wurde kein praktisches Resultat erzielt.

L. H. Cone und C. S. Robinson [7]) haben mittels Phosphorpentachlorid Di-, Triphenylmethan und andere Kohlenwasserstoffe in der Seitenkette chloriert:

$$2\,C_6H_5.CH_2.C_6H_5 + PCl_5 = PCl_3 + 2\,C_6H_5.CHCl.C_6H_5.$$

In einzelnen Fällen ersetzt Pentachlorid das Brom durch Chlor.

Die Deutsche Sprengstoff-Aktien-Gesellschaft [8]) fand, daß sich Monochlorhydrin in technisch fabrikatorischer Dar-

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 39, 163. — [2]) Dieses Jahrb. XVI, S. 239 (1906). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1508. — [4]) Ibid., S. 4133. — [5]) Journ. Chem. Soc. 91, 446. — [6]) Compt. rend. 144, 32. — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2160. — [8]) D.R.-P. 180668.



stellung einfacher und wirtschaftlicher als bisher erhalten läßt, wenn man Glycerin mit gewöhnlicher wässeriger Salzsäure ($D = 1{,}185$) im Autoklaven 15 Stunden auf 120° erhitzt:

$$HO.CH_2.CH(OH).CH_2.OH + HCl = H_2O + Cl.CH_2.CH(OH).CH_2.OH.$$

Mittels Phosphortrichlorid und Zinkchlorid erzeugten W. M. Dehn und G. T. Davis[1]) aus den Alkoholen in guter Ausbeute die Chloride:

$$6\,R{-}OH + 2\,PCl_3 + ZnCl_2 = Zn(H_2PO_3)_2 + 2\,HCl + 6\,R{-}Cl.$$

Den Ersatz des Chlors durch Jod führen P. Dutoit und H. Demierre[2]) in Aceton:

$$Cl{-}CH_2{-}CO.OH + MeJ = J{-}CH_2{-}CO.OH + MeCl$$

als Ionenreaktion durch. Als Metalle benutzten sie K, Na und NH_4. Zur Analyse konnte die elektrische Leitfähigkeitsbestimmung dienen, da das entstehende Chlorid in Aceton praktisch unlöslich ist. Das Leitvermögen der beiden Säuren kann gegenüber dem des Jodids vernachlässigt werden. Die Leitfähigkeit des Metalljodids in Aceton als Funktion der Konzentration wurde empirisch ermittelt. Die Gegenreaktion:

$$J{-}CH_2{-}CO.OH + NaCl = NaJ + Cl{-}CH_2{-}CO.OH$$

wurde durch das Anwachsen der Leitfähigkeit beim Zusatz von Jodessigsäure zu einer gesättigten Chlornatriumlösung in Aceton nachgewiesen.

Die α-Jodfettsäureester[3]) erhielten F. Bodroux und F. Taboury[4]) wie früher aus den Chlorestern nun auch aus den Bromestern mit Hilfe von Magnesiumjodid in Äther:

$$2\,Cl{-}CH_2{-}CO.OC_2H_5 + MgJ_2 = MgCl_2 + 2\,J{-}CH_2{-}CO.OC_2H_5.$$

Nitrierungen sind natürlich wieder sehr zahlreich vorgekommen. Größeres Interesse dürften die folgenden Angaben haben.

Aus H. Martinsens[5]) Beiträgen zur Reaktionskinetik der Nitrierung sei hier die Reihe der die Nitrierungsgeschwindigkeit positiv oder negativ beeinflussenden Substituenten angegeben:

$$NO_2 > SO_3H > CO.OH > Cl < CH_3 < OCH_3 < OC_2H_5 < OH.$$

Das Chlor wirkt in beiderlei Sinn, die links stehenden hemmenden „orientieren“ bekanntlich nach meta, die rechts stehenden beschleunigenden aber nach para (und ortho[6]).

ortho-Alkylphenole reagieren mit konzentrierter Salpetersäure in der Hitze anders als in der Kälte. Nach Th. Zincke

---

[1]) Amer. Chem. Soc. Ind. 29, 1328. — [2]) Journ. de Chim. Phys. 4, 565. — [3]) Vgl. oben S. 161. — [4]) Compt. rend. 144, 1216. — [5]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 59, 605. — [6]) Dieses Jahrb. XIV, S. 175 (1904).



und W. Klostermann[1]) bildet z. B. Tetrabrom-o-kresol im ersten Falle das Chinon (I), in der Kälte aber ein Chinitrol (II), das sogar noch eine Molekel Säure bei längerem Stehen aufnimmt (III). Wird endlich die Nitrierung in Gegenwart von Eisessig vorgenommen, so findet Ringsprengung zu (IV) statt:

I. CH_3; Br; =O; O=; Br; Br

II. CH_3; NO_2; Br; =O; Br; Br; Br

III. CH_3; NO_2; OH; Br; $O—NO_2$; Br; Br; Br

IV. $CH_3—CH—NO_2$; Br; $CO.O.NO_2$; Br; Br; Br

V. CH_3; O_2N; OH; O_2N; Br; Br

Das Chinitrol (II) wird durch alkoholisches Alkali glatt in Tribromnitro-o-kresol (V) übergeführt. In der Verbindung IV ist ein gemischtes Anhydrid der Salpetersäure mit der organischen Säure angenommen. Neuerdings haben A. Pictet und E. Khotinsky[2]) das einfachste Anhydrid dieses Typus, das Acetylnitrat, aus seinen Komponenten rein dargestellt:

$$CH_3—CO—O—CO—CH_3 + O_2N—O—NO_2 = 2\,CH_3—CO—O—NO_2$$

und so eine Analogie zu F. Francis'[3]) Benzoylnitrat geliefert. Das Acetylnitrat siedet bei 22° ($b = 70$ mm) und stellt eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit dar, die durch Wasser sofort zersetzt wird. Bei raschem Erhitzen explodiert es mit lautem Knall. Mit Alkoholen erzeugt es Salpetersäureester. Amine werden acetyliert, aromatische Verbindungen nitriert, wobei, wie beim Benzoylnitrat, die ortho-Isomeren in größerer Menge auftreten:

Toluol $o:p = 80:12$	Phenol $o:p = 52:48$
Benzylchlorid $o:p = 60:40$	Acetanilid $o:p = 100:0$.

Körper der Fettreihe werden erst bei höheren Temperaturen nitriert. Chloroform gibt Chlorpikrin, Essigsäure und ihr Anhydrid Tetranitromethan.

Für die Nitrierung des Glycerins kommen zwei Punkte in Betracht. Dinitroglycerin entsteht, wenn man[4]) Glycerin bei

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 679. — [2]) Ibid., S. 1163. — [3]) Dieses Jahrb. XVI, S. 172 (1906). — [4]) Zentralstelle f. wissensch.-techn. Untersuchungen Neubabelsberg. D. R.-P. 181385.

etwa 18—20° mit der vier- bis siebenfachen Menge einer Mischsäure aus 8—12 Gewichtstln. Wasser, 60—70 Gewichtstln. Schwefelsäure- und 15—32 Gewichtstln. Salpetersäuremonohydrat behandelt. Der neue Körper ist ein farbloses Öl, *D* 1,47 bei 15°; er erstarrt unter 20° zu einer glasigen Masse; Siedep. 146° (*b* = 15 mm). Er schmeckt brennend, hat ähnliche Giftwirkung wie Trinitroglycerin und ist wie dieses explosiv. Tetranitrodiglycerin wird nach C. Claessen[1]) durch Nitrieren von Diglycerin dargestellt. Dieses entsteht durch andauerndes Erhitzen von Glycerin. Der Tetranitrokörper ist schwer zum Gefrieren zu bringen und setzt auch die Gefrierbarkeit des gewöhnlichen Nitroglycerins herab.

Oxydationen.

Oxydationen der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe mit verschiedenen Oxydationsmitteln haben H. D. Law und F. M. Perkin[2]) durchgeführt. Neben kleinen Mengen von Alkoholen entstanden wechselnde Mengen von Aldehyden, deren Verhältnis folgende Prozenttabelle zeigt:

	PbO_2	MnO_2	$S_2O_8Me_2$	CrO_2Cl_2	Elektrolytisch
Toluol	18—24	5	78	44	10—20
o-Xylol	28	38	—	65	25—30
p-Xylol	27,5	14,5	35—48	70—80	25—35
m-Xylol	20	—	44	60	10—15
Mesitylen	8,5	16	5,8	5,5	10—15
ψ-Cumol	11	17	—	5	10—12
Cymol	10	1	0,5	8	10

Seit den technischen Beziehungen des Naphtalins zum künstlichen Indigo steht der Mechanismus der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs im Vordergrund des Interesses. Alkalische Permanganatlösung erzeugt bekanntlich Phtalonsäure. Um zu erfahren, ob es zur Bildung von Zwischenprodukten kommt, hat R. A. Daly[3]) solche hergestellt und ihre Oxydationsgeschwindigkeiten gemessen, ebenso wie die des Naphtalins. Als Zwischenprodukte können nur solche Körper in Betracht kommen,

[1]) D. R.-P. 181754. — [2]) Journ. Chem. Soc. 91, 258. — [3]) Journ. of Phys. Chem. 11, 93.

deren Oxydation unter gleichen Bedingungen viel rascher verläuft wie die des Naphtalins. Nach den Resultaten kommen Homophtalsäure (I) und Carboxymandelsäure (II) wegen zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit nicht in Betracht:

→ I. $-CH_2.CO.OH$, $-CO.OH$ II. $-CH(OH)-CO.OH$, $-CO.OH$

β-Naphtochinon (III) scheint gar nicht Phtalonsäure (IV) als Hauptprodukt der Oxydation zu geben:

III. $=O$, $=O$ IV. $-CO-CO.OH$, $-CO.OH$ V. $-CO-CH_2.CO.OH$, $-CO.OH$

VI. $=O$, $=O$ VII. $-CO.OH$, $-CO.OH$.

Nur die beiden letzten Körper: o-Carboxybenzoylessigsäure (V) und α-Naphtochinon (VI) übertreffen in Oxydationsgeschwindigkeit das Naphtalin und können daher in obigem Sinne in Betracht kommen. Die Oxydation von β-Naphtochinon (III) mittels Chromsäure zu Phtalsäure (VII) führt nach M. C. Boswell[1]) über Phtalonsäure (IV).

Die Darstellung des künstlichen Camphers hat A. Hesse in einem ausführlichen Referat[2]) behandelt. Ein neues Patent von C. F. Böhringer & Söhne[3]) beruht auf der Oxydation von Isoborneol und Borneol (I). Die beiden Körper nehmen Salpetrigsäuregas unter Wärmeentbindung begierig auf. Die unter Abkühlen gesättigten Reaktionsprodukte erwärmen sich nach einiger Zeit freiwillig, stoßen Stickoxyde aus und hinterlassen ein Öl, das mit Wasser sofort Campher (II) liefert:

I. CH_3, H, OH II. CH_3, $=O$

[1]) Journ. of Phys. Chem. 11, 119. — [2]) Chem.-Ztg. 31, 6, 101 (1907). — [3]) D. R.-P. 182300.

Eine direkte Oxydation des Anthrachinons (III) zu Alizarin (IV)

III. [structural formula: anthraquinone, two CO groups] IV. [structural formula: alizarin, two CO groups, —OH, —OH]

erzielt die Bad. Anilin- u. Sodafabrik[1]) in außerordentlich einfacher und glatter Weise dadurch, daß das Keton mit sehr konzentriertem wässerigem Alkali unter Zusatz von Quecksilberoxyd, Eisenoxyd (Ausbeute gering) Alkalichlorat, -nitrat, Natriumchromat behandelt wird.

Die Oxydationen aromatischer Basen haben für die Farbstoffchemie großes Interesse und werden in dem diesem Gebiet gewidmeten Abschnitt unseres Jahrbuches besprochen werden. Aus einer Arbeit von A. Ostrogovich und T. Silbermann[2]) sei hier die Regel zitiert, nach der Amine unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln oder freien Halogenen Chinonimide liefern, die weder phenyliert noch aniliert sind und stets zwei an einem C stehende H aufsuchen um sich zu kondensieren. Die Fuchsinbildung (I) vollzieht sich also aus p-Toluidin und p-Chinonimid, die Chrysanilinbildung (II) aus o-Chinonimid; die Induline (III) entstehen nur dann, wenn keine CH_3-Gruppen vorhanden sind:

I. $HN{=}C_6H_4{=}O + CH_3{-}C_6H_4{-}NH_2$
$= H_2O + H_2N{-}C_6H_4{-}CH{-}C_6H_4{-}NH_2.$
↓

II. [structural formula: H_3C–ring with =NH and =O] + [structural formula: H–, H– ring with —NH_2; H_2C—X, $C_6H_4.NH_2$] → [structural formula: CH_3–ring, =N—, =C—, —NH_2; $C_6H_4.NH_2$]

III. [structural formula: ring system with =N— and —N—, R]

Über den Mechanismus der Indamin- und Azinsynthese hat sich H. Th. Bucherer[3]) ausgesprochen, nachdem durch

[1]) D. R.-P. 186526. — [2]) Chem. Centralbl. 1907, I, 1196, 1197. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3412.

R. Willstätter und Ch. W. Moore[1]) die Frage über das technisch schon so lange bekannte Anilinschwarz auf neuer Basis wieder aufgegriffen worden ist. Bucherer bezieht die einschlägigen Synthesen auf zwei Tatsachen: 1. Oxydationsfähigkeit der o- und p-Diamine, -Aminophenole, -Dioxyverbindungen, und 2. Additionsfähigkeit der Diimine, Monimine, Chinone. Weiter kommt dazu die Eigenschaft, gewisse Radikale vom Stickstoff (bzw. Sauerstoff oder Schwefel) in den Kern wandern zu lassen. Alle Spezialschemata sind zurzeit nicht als definitive Lösungen der Frage nach den Zwischenaktionen anzusehen. Vom experimentellen Material seien die Vorstufen des Anilinschwarz angeführt:

I. C_6H_5—N=C_6H_4=NH. II. $C_{24}H_{20}N_4$. III. $C_{24}H_{18}N_4$.

IV. $(C_{24}H_{18}N_4)x$.

I. Chinonphenyldiimin (rein aus Amidodiphenyldiamin und trockenem Silberoxyd).
II. Polymerisation von I mittels Säuren: Emeraldin (Base = Azurin).
III. Oxydation von II zum roten Chinonimin.
IV. Polymerisation von III zu Schwarz.

Reduktionen.

Der direkte Ersatz des Hydroxyls durch Wasserstoff bei den aliphatischen Säuren war bisher nicht möglich und die Aldehyde mußten aus ihnen auf Umwegen über die Chloride oder Anhydride dargestellt werden. Nach einem Patent der Bad. Anilin- u. Sodafabrik[2]) erhält man Formaldehyd aus Ameisensäure und Acetaldehyd aus Essigsäure, wenn man die Dämpfe der Säuren gemischt mit Wasserdampf bei höherer Temperatur über gewisse Metalle (Ni, Fe, Sn, Zn, Pb, Ag) leitet. Auch Glaswolle, Glasperlen, Bimsstein, Kochsalz leisten denselben Dienst aber erst bei noch höheren Temperaturen:

$$R—CO—OH + [H—O—H] = R—CO—H + [H—O—H] + O.$$

Carbonylverbindungen, die leicht in der tautomeren Enolform reagieren, gestatten den Austausch des Sauerstoffs durch Wasserstoff:

$$—CO—CH_2— \longrightarrow —C(OH)=CH— \longrightarrow —CH=CH—$$

wenn man nach R. Störmer und O. Martinsen[3]) Phosphortribromid einwirken läßt.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2665; vgl. W. Nover, S. 288, 3389. — [2]) D. R.-P. 185932. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 352, 323.

Die Reduktion des Oxalesters hat aufs neue W. Traube[1]) studiert. Bei Verwendung von Natriumamalgam in Alkohol wurde neben Glyoxylsäure, Glykolsäure, Oxomalonsäure bzw. Mesoxalsäure, Desoxalsäure und Traubensäure, Glyoxylsäure als Hauptprodukt erhalten und zwar als Alkoholat des Glyoxylsäureesters:

$$\begin{matrix}CH_3{-}CH_2{-}O\\ HO\end{matrix}\!>CH-CO.O.C_2H_5.$$

Aromatische Dione gehen bei 200° bzw. 220—230° durch überschüssigen Wasserstoff in Gegenwart von Nickel glatt in die Kohlenwasserstoffe über. So erhielten P. Sabatier und A. Mailhe[2]) Dibenzyl aus Benzil (I) und 80 Proz. Butylbenzol aus Benzoylpropanon (II):

$$\begin{array}{ll}\text{I.} & C_6H_5-CO-CO-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5.\\ \text{II.} & C_6H_5-CO-CH_2-CO-CH_3 \longrightarrow C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3.\end{array}$$

Die direkte Hydrierung der Säureanhydride der Methanreihe mit Wasserstoff und Nickel erzielten gleichfalls P. Sabatier und A. Mailhe[3]). Der nach der Gleichung

$$CH_3-CO-O-CO-CH_3 + H_2 = CH_3-CHO + CH_3-CO.OH$$

entstehende Aldehyd wird zum Teil zum Alkohol weiter reduziert, namentlich bei den höheren Homologen. Der Alkohol verestert dann die Säure:

$$CH_3-CO.OH + HO.CH_2-CH_3 = H_2O + CH_3-CO.O.C_2H_5$$

und das dabei entstandene Wasser spaltet unangegriffenes Anhydrid in Säure.

Von elektrolytischen Reduktionen der Kohlenstoff-Sauerstoffgruppen erwähnen wir nach Versuchen von J. Tafel und H. Hahl bzw. H. B. Thompson[4]) die stufenweise Reduktion des Benzylacetessigester und der äthylierten Barbitursäuren. Der erstgenannte Körper kann eine große Zahl von Reduktionsprodukten liefern. Die fünf isolierten Körper zeigen, daß alle für den Angriff des Wasserstoffs vorhandenen Punkte in der Tat „reduziert" worden sind:

$$\begin{array}{lclclcl}
\begin{matrix}CH_3\\|\\CO\\|\\CH-C_7H_7\\|\\CO.OC_2H_5\end{matrix} & \longrightarrow\ \text{I.} & \begin{matrix}CH_3\\|\\HC-OH\\|\\CH-C_7H_7\\|\\CO.OC_2H_5\end{matrix} & \text{II.} & \begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2\\|\\CH-C_7H_7\\|\\CO.OC_2H_5\end{matrix} & \text{III.} & \begin{matrix}CH_3\\|\\CO\\|\\CH-C_7H_7\\|\\CHO\end{matrix}
\end{array}$$

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4942. — [2]) Compt. rend. 145, 1126. — [3]) Ibid., S. 18. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3312, 4489.

$$\mathrm{IV.}\quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH-C_7H_7 \\ | \\ CH_2.OC_2H_5 \end{array} \qquad\qquad \mathrm{V.}\quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH-C_7H_7 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Die Reduktion wurde ausschließlich an präparierten Bleikathoden durchgeführt. Die mit „Veronal", Diäthylbarbitursäure (II) erhaltenen Resultate zeigten, daß das

$$\mathrm{I.}\ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CO-NH \\ CO-NH \end{matrix}\!>\!CO \qquad \mathrm{II.}\ \begin{matrix} CH_3-CH_2 \\ CH_3-CH_2 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CO-NH \\ CO-NH \end{matrix}\!>\!CO$$

Dialkylderivat wesentlich schwerer reduzierbar ist als Barbitursäure (I) selbst. Letztere hatte früher Hydrouracil (III) und Trimethylenharnstoff (IV) gegeben:

$$\mathrm{III.}\ CH_2\!\begin{matrix} \diagup CH_2-NH \diagdown \\ \diagdown CO-NH \diagup \end{matrix}\!CO \qquad \mathrm{IV.}\ CH_2\!\begin{matrix} \diagup CH_2-NH \diagdown \\ \diagdown CH_2-NH \diagup \end{matrix}\!CO$$

$$\mathrm{V.}\ (C_2H_5)_2C\!\begin{matrix} \diagup CO-NH \diagdown \\ \diagdown CO-NH \diagup \end{matrix}\!CH_2\ (?) \qquad \mathrm{VI.}\ (C_2H_5)_2C\!\begin{matrix} \diagup CO-NH \diagdown \\ \diagdown CO-NH \diagup \end{matrix}\!CH-OH$$

Veronal lieferte Desoxyveronal (V)[1]) und ein Harz, das wohl der Formel (VI) entsprechen wird. Die Monoäthylbarbitursäure (VII) gibt bei niedriger Temperatur und Stromdichte hauptsächlich Äthylhydrouracil (VIII), bei höherer Temperatur und Stromdichte dagegen hauptsächlich Äthyltrimethylenharnstoff (IX):

$$\mathrm{VII.}\ C_2H_5-CH\!\begin{matrix} \diagup CO-NH \diagdown \\ \diagdown CO-NH \diagup \end{matrix}\!CO \qquad \mathrm{VIII.}\ C_2H_5-CH\!\begin{matrix} \diagup CH_2-NH \diagdown \\ \diagdown CO-NH \diagup \end{matrix}\!CO$$

$$\mathrm{IX.}\ C_2H_5-CH\!\begin{matrix} \diagup CH_2-NH \diagdown \\ \diagdown CH_2-NH \diagup \end{matrix}\!CO.$$

Die neueren bei den Reduktionen der Nitrogruppe gemachten Beobachtungen sind fast alle gleichfalls den elektrolytischen Methoden zu danken, wie wir gleich sehen werden. Doch seien zuvor die Versuche von C. Paal und J. Gerum[2]) erwähnt, bei denen es sich um katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe handelt. Speziell Palladium führte als Hy-

---

[1]) Vgl. A. Einhorn und H. v. Diesbach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4902. — [2]) Ibid. 40, 2209.

drosol Nitrobenzol und Wasserstoff in 2—6 Stunden bei 65—85° in Anilin über mit Ausbeuten von 14—52 Proz:

$$C_6H_5—NO_2 + 3H_2 = 2H_2O + C_6H_5—NH_2.$$

Das bekannte Habersche Schema für die Elektroreduktion des Nitrobenzols ist nach W. Novers[1]) Beobachtungen dahin zu ergänzen, daß unter bestimmten Bedingungen die Kombination von Phenylhydroxylamin und Anilin p-Amidodiphenylamin liefert, das durch Nitrosobenzol zu Phenylchinonimid oxydiert wird, welch letzteres sich dann zu Emeraldin (s. o. S. 168) polymerisiert:

$$C_6H_5—NO_2 \longrightarrow C_6H_5—NO \longrightarrow C_6H_5—NH—OH + C_6H_5—NH_2$$
$$C_6H_5—NH—C_6H_4—NH_2 \longrightarrow C_6H_5—N{=}C_6H_4{=}NH \longrightarrow C_{24}H_{20}N_4$$

Emeraldin.

In technisch glatter Weise soll nach F. Darmstädter[2]) die elektrolytische Reduktion von Nitro- bzw. Azoxykörpern zu Hydrazokörpern vor sich gehen, wenn man den in Alkali- oder Alkalisalzlösungen suspendierten Verbindungen geeignete, in Wasser unlösliche Lösungsmittel zusetzt, die die Reaktionsprodukte aufnehmen, z. B. Benzol, Toluol, Xylol:

$$2RNO_2 \longrightarrow R—NH—NH—R \longleftarrow R—N\overset{O}{\triangle}N—R$$

Um die Hydrazoverbindungen schließlich in die Benzidine umzulagern, setzt man die erforderliche Salzsäure direkt zu der organischen Lösung:

$$C_6H_5—NH—NH—C_6H_5 + 2HCl = HCl.NH_2—C_6H_4—C_6H_4—NH_2.HCl.$$

Die von L. Weiss und K. Reiter[3]) durchgeführte elektrolytische Reduktion der drei isomeren Nitrobenzylsulfosäuren ergab die relativ besten Ausbeuten am Normalprodukt, den Amidobenzylsulfosäuren, unter folgenden Bedingungen:

$$NO_2—C_6H_4—CH_2—SO_2—OH \longrightarrow NH_2—C_6H_4—CH_2—SO_2—OH$$

ortho:	100 Proz.	in stark	saurer Lösung,
meta:	54 „	„ mäßig	„ „
para:	72 „	„ „	„ „

Hier waren Bleikathoden verwendet. Nickelkathoden bei alkalischer Reaktion lieferten Azokörper:

$$HO.SO_2—CH_2—C_6H_4—N{=}N—C_6H_4—CH_2—SO_2.OH,$$

aber nur bei Ortho (bis 40 Proz.) und Para (bis 80 Proz.).

Zu dem noch nicht genügend geklärten Verhalten der Dinitrokörper haben K. Brand und H. Zöller[4]) einen Beitrag geliefert.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 288. — [2]) D. R.-P. 181116. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 355, 175. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3325.

Aus den isomeren Dinitrotoluolen (I, IV) entstehen in schwach alkalischer Lösung an Quecksilberkathoden Azoxykörper (I, V, VI), von denen der erste (I) durch konzentrierte Schwefelsäure in das Oxyazoderivat (III) übergeführt wurde:

I. $C_6H_3(NO_2)(CH_3)(NO_2)$ → II. NO_2, CH_3–C_6H_3–N(O)N–C_6H_3–CH_3, NO_2

→ III. HO–$C_6H_2(NO_2)(CH_3)$–N=N–$C_6H_3(CH_3)(NO_2)$

IV. NO_2–$C_6H_3(CH_3)(NO_2)$ → V. NO_2–$C_6H_3(CH_3)$–N(O)N–$C_6H_3(CH_3)$–NO_2

und VI. CH_3, NO_2–C_6H_3–N(O)N–C_6H_3–CH_3, NO_2

Hydrolyse.

Die Spaltbarkeit substituierter Phenylbenzyläther durch Alkalien hat K. Auwers[1]) studiert. Unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen wurden die fünf ersten Äther glatt verseift:

(I)–O–CH_2–(II) + H_2O

= (I)–OH + HO–CH_2–(II)

1. Br–(I, Br, Br)–O–R 2. Cl–(I, Cl, Cl)–O–R 3. J–(I, J, J)–O–R

4. Br, Br, Br–(I, Br, Br)–O–R

II = R war hier stets unsubstituiert.

5. Cl–(Cl)–C_6H_3–O–CH_2–C_6H_4–NO_2

---

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 357. 85.

Dagegen trat keine Verseifung ein bei zwei Monobromkörpern, fünf isomeren Dibromkörpern (6, 7), einem Dichlorderivat, den folgenden Tribromverbindungen und dem Nitrobromprodukt (8):

```
             .——————.——Br   Br——.——————.
            /        \          /        \
6.  Br——<            >—O—CH₂—<            >
            \        /          \        /
             .——————.           .——————.

             .——————.——Br       .——————.
            /        \          /        \
7.  Br——<            >—O—CH₂—<            >—Br
            \        /          \        /
             .——————.           .——————.

             .——————.——NO₂      .——————.
            /        \          /        \
8.  Br——<            >—O—CH₂—<            >
            \        /          \        /
             .——————.           .——————.
```

Methyleinflüsse haben sich in den zwei weiteren noch herangezogenen Variationen nicht gezeigt.

Die durch Alkali nicht verseifbaren oben charakterisierten Äther werden durch Eisessig-Bromwasserstoff schon bei Wasserbadtemperatur rasch zerlegt.

Unter den öfters in diesem Jahrbuch erwähnten chemischen Lichtwirkungen haben neuerdings G. Ciamician und P. Silber[1]) auch hydrolytische beobachtet. Nach Analogie der schon vor einigen Jahren durchgeführten Spaltung des Acetons:

$$CH_3—CO—CH_3 + H_2O = CH_3—CO.OH + CH_4$$

wurden neuerdings Methyläthylketon in Äthan (I); Lävulinsäure (II) in Propionsäure, Menthon (III) in Decylsäure gespalten:

$$\text{I.}\quad CH_3—CO—CH_2—CH_3 \longrightarrow CH_3—CH_3 + CH_3—CO.OH.$$

$$\text{II.}\quad CH_3—CO—CH_2—CH_2—COOH? \longrightarrow CH_3—CH_2—CO.OH$$
$$+ H—CO.OH(?) + CH_3—OH(?)$$

```
                         /CO—CH₂
         CH₃\           /       \
III.         >CH—CH             >CH—CH₃
         CH₃/           \       /
                         \CH₂—CH₂

     CH₃\
→        >CH—CH₂—CH₂—CH₂—CH(CH₃)—CH₂—CO.OH.
     CH₃/
```

Neben letzterer Wirkung übt das Licht dem Menthon gegenüber aber noch eine andere aus, indem ein Aldehyd entsteht, dessen Konstitution noch nicht bewiesen ist.

Aus der Mitteilung von H. Goldschmidt und V. Scholz[2]) über die Verseifungsgeschwindigkeit einiger Keto- und Oxysäureester sind die K-Werte für Acetessigesterderivate bei Natronlauge für Monomethyl: 2,42—2,54; für Diäthyl: 0,0058 von Interesse.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2415. — [2]) Ibid., S. 624.

S. F. Acree und S. Nirdlinger[1]) sind bei ihren Studien über Katalyse zu der Ansicht gekommen, daß die beschleunigende Wirkung von Säuren und Basen auf die Verseifung und ähnliche Vorgänge mit der Bildung eines intermediären Produktes zusammenhängt. Speziell aus den Messungen bei der Hydrolyse des Acetamids (I) durch Chlorwasserstoff:

$$\text{I. } CH_3{-}CO{-}NH_2 + H^{\cdot} = \text{II. } CH_3{-}CO{-}NH_3^{\cdot} \longrightarrow CH_3{-}CO{-}O{-}NH_4$$

geht hervor, daß die Geschwindigkeit proportional der Konzentration des Acetamids und der H˙-Ionen ist. Zwischen diesen muß also eine „Salzbildung" stattfinden; das dem „Salz" zugrunde liegende Kation II wird dann mit einer seiner Konzentration proportionalen Geschwindigkeit verseift. Auch D. Konowalow[2]) hält die Wirkung der Säuren für eine pseudokatalytische, d. h. sie kommt zustande unter Vermittelung von Additionsprodukten der Säuren und der reagierenden Stoffe. Er führt dies näher aus bei den Messungen am System: Amylen + Trichloressigsäure.

Die Katalyse der Sulfosäuren bei der Hydrolyse hat J. M. Crafts[3]) verfolgt:

$$R{-}SO_2.OH + H_2O = R{-}H + H_2SO_4.$$

Die Hydrolyse mittels starker Chlor-, Bromwasserstoff- und Schwefelsäure steigt in einer geometrischen Reihe, wenn die Konzentration des Katalysators in arithmetischer Reihe wächst. Enthält R keine Aminogruppe, so ist die Kurve der Konstanten bei der Hydrolyse mittels Salzsäure die gleiche, mit Ausnahme der Derivate des Mesitylens. Die Geschwindigkeit wird vergrößert durch Methylgruppen im Benzol, durch o- und p-Stellung der Sulforeste. Für Lösungen, die mehr als 1 Mol im Liter enthalten, gilt das allgemein angenommene Gesetz (katalysierende Wirkung proportional den freien Ionen) nicht mehr. Statt des Schemas I wird die sekundäre Dissoziation II angenommen:

$$\text{I. } C_6H_5{-}\overset{+}{SO_3} : \overset{+}{H}. \qquad \text{II. } \overset{+}{C_6H_5} : \overset{-}{SO_3H}.$$

Es ist allerdings leichter bei II als bei I einzusehen, wie Wasser mit den Spaltstücken Kohlenwasserstoff und Schwefelsäure bilden kann.

Sterische Betrachtungen über die Methyl- und Äthylester hat H. Meyer[4]) angestellt aus Anlaß seiner Beobachtungen an den alkylierten Cinchoninsäureestern. Die Stellung der Substituenten erzeugt folgende Reihe:

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 38, 258, 489; vgl. J. Stieglitz, ibid., S. 743. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 39, 54, 825. — [3]) Bull. Soc. Chim. [4] 1, 917. — [4]) Monatshefte 28, 33.

Pyridinderivat						
γ	$CO.OCH_3$	$CO.OC_2H_5$	$CO.OCH_3$	$CO.OC_2H_5$	$CO.OCH_3$	$CO.OC_2H_5$
β	H	H	CH_3	CH_3	C_2H_5	C_2H_5
α	OH	OH	OH	OH	OH	OH
Verseifung (Proz.):	90	60	45	7	18	0

Die bei vier dieser sechs Ester vorhandene „sterische Behinderung" äußert sich nur bei den Äthylestern in schwerer Verseifbarkeit. Ähnliche Verhältnisse in bezug auf Methyl- und Äthyleinflüsse werden wir im folgenden Kapitel bei der Bildung von Kohlenstoff-Sauerstoffketten wiederfinden.

Die Bildung von Nitriten aus organischen Nitraten bei der Verseifung

$$R-O-NO_2 + KOH = R-OH + KO-NO_2$$
$$R-O-NO_2 + KS-R + HS-R = R-NO_2 + R-S-S-R + KOH$$
$$RNO_2 + KOH = R-OH + KNO_2$$

ist von P. Klason und T. Carlson[1]) durch Zahlen illustriert worden.

Bei dieser Mercaptidverseifung ergaben sich Proz. Nitrit aus:

Äthylnitrat: 25; Propyl-: 40; Isoamyl-: 52; Isobutyl-: 83.

Bei der Verseifung mit Alkali in Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd gab Methylnitrat nur Spuren, Äthyl- 7, Normalpropyl- 17, Isoamyl- 20, Isobutylnitrat 35 Proz. Nitrit.

Wir schließen dieses Kapitel mit dem Hinweis auf die namentlich physiologisch so interessanten Fermenthydrolysen. Die Spaltung von Fettsäureestern durch die gemeinsame Wirkung von Ferment und Schwefel wird wesentlich kräftiger und schneller, wenn Salze schwerer Metalle zugegen sind[2]).

E. Fischer und E. Abderhalden[3]) prüften neun optisch aktive Dipeptide auf ihr Verhalten gegen frischen Pankreassaft. Als hydrolysierbar erschienen: d-Alanyl-d-alanin, d-Alanyl-l-leucin, l-Leucyl-l-leucin, l-Leucyl-d-glutaminsäure. Nicht gespalten wurden: d-Alanyl-l-alanin, l-Alanyl-d-alanin, l-Leucylglycin, l-Leucyl-d-leucin, d-Leucyl-l-leucin, d. h. die verzehrten Spaltkörper sind die in der Natur vorkommenden Aminosäuren. Auch der Blutkörperchenbrei enthält Fermente, die Polypeptide spalten[4]).

Mit einem Enzym aus der Pankreasdrüse des Schweines hat W. Dietz[5]) die Esterbildung und Verseifung gemessen und fand, daß in dieser umkehrbaren Fermentreaktion im hetero-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4183, 4191. — [2]) Vereinigte chemische Werke, D. R.-P. 188429. — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 51, 264. — [4]) Ibid., S. 334. — [5]) Ibid. 52, 279.

genen System das durch das Ferment erreichte Gleichgewicht ein anderes ist als das durch das Wasserstoffion erreichbare — ein Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik.

Verkettungen.

1. C →← C.

Die klassische Salicylsäuresynthese beruht bekanntlich auf der Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumphenolat:

$$C_6H_5—O—Na + CO_2 = HO—C_6H_4—CO—ONa.$$

J. Moll van Charante[1]) beobachtete, daß das primär gebildete Natriumphenylcarbonat mit Natriumphenolat ein Additionsprodukt (I) bildet, das sich in die Verbindung II umlagert, um sodann gespalten zu werden:

$$\text{I. } C_6H_5—O—C\begin{cases} O—Na \\ —O—C_6H_5 \\ O—Na \end{cases}$$

$$\rightarrow \text{II. } HO.C_6H_4—C\begin{cases} O—Na \\ —O—C_6H_5 \\ O—Na \end{cases} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5—ONa + \\ HO—C_6H_4—CO—ONa \end{matrix}$$

K. Brunner, der sich „über den chemischen Prozeß der Synthesen durch die Aufnahme der Kohlensäure"[2]) ausgesprochen hat, fand, daß Phenole in der Wärme aus Kaliumcarbonat Kohlensäure austreiben und beschrieb ein sehr einfaches Verfahren zur Darstellung aromatischer Carbonsäuren, nach dem das Phenol mit Glycerin (bei 201°) und gepulvertem Kaliumbicarbonat behandelt wird. Phenol selbst lieferte gegen 50 Proz. Oxysäure, die neben Salicylsäure auch p-Oxybenzoësäure enthielt. Orthokresol gab 35 Proz. β-Kresotinsäure. Auch die mehrwertigen Phenole wurden carbolysiert. Die Umwandlung von Aldehyden in Ketone durch Diazomethan:

$$R—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—H + CH_2N_2 = N_2 + R—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3$$

hat F. Schlotterbeck[3]) beim Önanthol, Benzaldehyd und Isovaleraldehyd durchgeführt. H. Meyer[4]) wies darauf hin, daß er schon früher so die Nitroacetophenone dargestellt hat.

Die Mannigfaltigkeiten in der Verwendung der Acetessig- und Malonsäuresynthesen sind noch lange nicht erschöpft. Die „Nebenreaktionen" gewinnen nun mehr und mehr das Haupt-

---

[1]) Chem. Weekblad 4, 324. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 351, 313. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 479. — [4]) Ibid., S. 847.

interesse. W. H. Perkin jun.[1]), der mit seinen Schülern insbesondere die Bildung von Kohlenstoffringen bei solchen Verkettungen zwischen den Natriumderivaten der Ester und den Halogenverbindungen anstrebte, hat neuerdings folgende Resultate mit Tribrompropan erzielt. Natracetessigester liefert: γ-Bromallylacetessigester und γ,γ-Dibromdiallylacetessigester:

$$CH_2{=}CBr{-}CH_2{-}CH\begin{matrix} CO{-}CH_3 \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_2{=}CBr{-}CH_2 \\ CH_2{=}CBr{-}CH_2 \end{matrix}C\begin{matrix} CO{-}CH_3 \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix}$$

Natriummalonester gleichfalls beide Substitutionsprodukte. Die Tendenz zur Ringschließung tritt hier also nicht hervor. Wird aber das Disubstitutionsprodukt des Malonesters verseift, so tritt gleichzeitig Bromwasserstoff aus und die primär entstandene Säure geht sehr leicht in m-Toluylsäure über. Sie wird daher als ψ-m-Toluylsäure bezeichnet und ihr ein tautomerer Charakter beigelegt, der etwa durch folgende Bilder veranschaulicht werden kann:

$$\begin{matrix} CH_2{=}CBr{-}CH_2 \\ CH_2{=}CBr{-}CH_2 \end{matrix}C\begin{matrix} CO.OR \\ CO.OR \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH{\equiv}C{-}CH_2 \\ CH{\equiv}C{-}CH_2 \end{matrix}C\begin{matrix} H \\ CO.OH \end{matrix}$$

$$\rightleftarrows \begin{matrix} CH_2{=}C{=}CH_2 \\ CH_2{=}C{=}CH_2 \end{matrix}C\begin{matrix} H \\ CO.OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3{-}C{=}CH \\ CH \qquad C{-}CO.OH \\ CH{-}CH \end{matrix}$$

Komplizierter ist der Verlauf der Verkettung zweier Malonsäureester, wie er von C. A. Bischoff[2]) bei den p-Nitrophenoxyderivaten studiert wurde. Die Methyl- bzw. Äthylester entstanden in Xylol im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} (RO.CO)_2C{-}O{-}C_6H_4{-}NO_2 \\ | \\ Na \\ + \\ Br \\ | \\ (RO.CO)_2{-}C{-}O{-}C_6H_4{-}NO_2 \end{matrix} = NaBr \begin{matrix} (RO.CO)_2C{-}O{-}C_6H_4{-}NO_2 \\ | \\ (RO.CO)_2C{-}O{-}C_6H_4{-}NO_2 \end{matrix}$$

nicht aber bei der Umsetzung in Alkohol und auch nicht bei der Einwirkung von Jod in Äther auf die gezeichnete Natriumverbindung. Hier traten abnorme Verkettungen auf, indem die Bis-p-nitrophenoxymalonester (I) entstanden und zwar unerwarteterweise in je zwei isomeren Formen, über die oben (S. 127) schon berichtet ist:

I. $(RO.CO)_2C({-}O{-}C_6H_4{-}NO_2)_2$. II. $RO.CO{-}CH({-}O{-}C_6H_4{-}NO_2)_2$.
III. $=C(CO.OR)_2$.

[1]) Journ. Chem. Soc. 91, 816, 840, 848. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3134, 3150.

Daneben traten auch als Spaltkörper die Bisnitrophenoxyessigsäureester (II) auf, während das Schicksal des einen Malonsäureresters (III) trotz aller Versuche nicht aufgeklärt werden konnte.

Die Umsetzung des Triphenylcarbinols mit Malonsäureestern verläuft nach R. Fosse[1]) unter Bildung der normalen Verkettungsprodukte (I) nur teilweise. Beim Äthylester findet außerdem die Nebenreaktion II statt:

I. $(C_6H_5)_3C—OH + 2CH_2(CO.OCH_3)_2 = (C_6H_5)_3CH—CH(CO.OCH_3)_2 + CO_2 + CH_3.OH + CH_3.CO.OCH_3.$

II. $(C_6H_5)_3C—OH + CH_2(CO.OC_2H_5)_2 = (C_6H_5)_3CH + CO_2 + CH_2—CHO + CH_3—CO.OC_2H_5.$

Die Reaktionsfähigkeit der Aldehyde wurde mehrfach in interessanter Weise ausgebeutet. Die biochemische Synthese der Fettsäuren ist noch dunkel. Denkt man sich als Quelle den beim Zerfall von Kohlehydraten auftretenden Aldehyd, so wäre bei der Verkettung des Würtzschen Aldols (I) der sog. Liebenschen Regel zufolge als nächstes Verkettungsprodukt das α-Äthylhexylskelett (II) zu erwarten. Es bildet sich aber, wie H. St. Raper[2]) nachwies, die unverzweigte Kette des Octyls, was durch die Überführung in Octylsäure nachgewiesen wurde:

I. $CH_3—CH(OH)—CH_2—CHO.$

II. $CH_3—CH(OH)—CH_2—CH(OH)—CH(CHO)—CH(OH)—CH_3.$

III. $CH_3—CH(OH)—CH_2—CH(OH)—CH_2—CH(OH)—CH_2—CHO.$

Die Herstellung von aromatischen Oxyaldehyden wird nach A. Rössler[3]) dadurch verbessert, daß man bei der Kombination von Cyanwasserstoff und Salzsäure mit Phenolen und Phenoläthern die letzteren vor der Umsetzung von Infusorienerde aufsaugen läßt. Bedingung ist, daß der aromatische Körper flüssig oder gelöst sei. Während ohne Kieselgur die Überführung von Guajacol in Vanillin nicht gelingt, liefert das neue Verfahren in Gegenwart von Chlorzink, Aluminiumchlorid oder anderen Metallchloriden bis 70 Proz. Ausbeute.

2. C →← O →← C.

Die Einführung der Nitrophenoxyreste in die Malonester und ihre Monosubstitute gelingt nach C. A. Bischoff[4]) nicht in allen Fällen. Bei den „dynamisch ungünstigen" Systemen

1 2 NO_2 6 —O—R
3 —O— 5 6
4 6 —O—R

[1]) Compt. rend. 145, 1290. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 91, 1831. — [3]) D. R.-P. 189037. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3134.

konnten die normalen Verkettungsprodukte auch nach 40stündigem Kochen in vierfach molarer Esterkonzentration nicht erhalten werden. Die dynamische Skala der Prozente an gebildetem Bromnatrium:

$$NO_2—C_6H_4—O—Na + Br—CX(CO.OR)_2 = NaBr + NO_2—C_6H_4—O—CX(COOR)_2$$

zeigt deutlich den Einfluß der Alkyle in X und R, sowie den der o-, m- und p-Position der Nitrogruppe. So wurden z. B. nach 20stündigem Kochen in Xylol bei 0,35 molarer Esterkonzentration erzielt:

NO_2	X	R	Proz.	NO_2	X	R	Proz.	NO_2	X	R	Proz.
m	H	CH_3	96	o	H	CH_3	90	o	CH_3	CH_3	17
m	H	C_2H_5	94	o	H	C_2H_5	80	o	CH_3	C_2H_5	17
m	CH_3	CH_3	95	p	CH_3	CH_3	83	p	C_2H_5	CH_3	6
m	CH_3	C_2H_5	92	m	C_2H_5	CH_3	71	p	C_2H_5	C_2H_5	6
p	H	CH_3	98	p	CH_3	C_2H_5	54	o	C_2H_5	CH_3	2
p	H	C_2H_5	94	m	C_2H_5	C_2H_5	45	o	C_2H_5	C_2H_5	1

Die ersten sechs hier keine Unterschiede aufweisenden Kombinationen zeigten solche, als 0,07 molare Ansätze 9 Stunden in Benzol gekocht wurden, wobei die Prozentzahlen 79, 79, 32, 37, 23, 21 erhalten wurden. Man sieht daraus, daß R die geringsten Schwankungen hervorruft und daß alle Faktoren zusammen wirkend den ungünstigen Einfluß der Orthostelle verstärken können, so daß die Umsetzungen von 90 bis auf 1 Proz. heruntergehen. Die Disubstitute:

$$\begin{matrix} NO_2—C_6H_4—O—Na \\ NO_2—C_6H_4—O—Na \end{matrix} + \begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} CO.OR \\ CO.OR \end{matrix}$$

bilden sich ungleich schwerer. Unter den der obigen Tabelle entsprechenden Bedingungen ergaben sich folgende Zahlen:

NO_2	R	Proz.	R	Proz.
m . . .	CH_3	91	C_2H_5	93
p . . .	CH_3	88	C_2H_5	86
o	CH_3	25	CH_3	31

Der Zusatz von „Naturkupfer“ nach Ullmann, der bei aromatischen Halogenverbindungen so Überraschendes leistet, hat hier keine Erhöhung der Bromzahlen veranlaßt.

Wie man aromatische Äther aus Aluminiumverbindungen gewinnen kann, haben früher Gladstone und Tribe[1]) am Beispiel

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 11.

des m-Tolyläthers gezeigt. Neuerdings fand A. N. Cook[1]), daß das zur Reaktion nötige Aluminium-m-kresolat direkt aus den Komponenten erhalten werden kann. 850 g Aluminiumverbindung gaben, unter gewöhnlichem Druck erhitzt, neben 150 g regenerierten Kresol 110 g Äther:

$$CH_3—C_6H_4—O—C_6H_4—CH_3.$$

Zu den Estern übergehend erwähnen wir zunächst die auf die technisch so wichtige Acetylierung der Cellulose abzielenden Patente.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik[2]) verwendet Cellulose oder mercerisierte Cellulose in genäßtem Zustande und läßt Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder organischen Sulfosäuren oder Phosphorsäuren einwirken. Werden indifferente organische Mittel, wie gechlorte Benzole, Anisol, Fettsäureester u. a., in denen die Acetylcellulose unlöslich ist, zugesetzt, so kann die Acetylierung zu einer vollständigen gemacht werden.

L. Lederer[3]) fand, daß Chloroform, Tetrachloräthan und Dichlorhydrin ausgezeichnete Lösungsmittel für Acetylcellulose sind, daß dagegen Tetrachlorkohlenstoff sie nicht löst und daher zu ihrer Isolierung aus dem Acetylierungsgemisch benutzt werden kann.

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[4]), die früher[5]) sich die Darstellung einer in Alkohol unlöslichen Triacetylcellulose patentieren ließen, erkannten nunmehr, daß der Prozeß in zwei Phasen verläuft. Man kann durch rechtzeitige Unterbrechung die primär entstehende alkohollösliche Acetylverbindung isolieren. Ihre Lösungen erstarren beim Erkalten gelatinös und sind vielfacher Anwendnung, wie z. B. zur Herstellung von Alkoholverbänden, Lacken u. ä. fähig.

Die Veresterung der drei Nitrobenzoësäuren durch alkoholische Salzsäure hat A. Kailan[6]) gemessen und speziell die Geschwindigkeit der Chloräthylbildung bestimmt:

$$NO_2—C_6H_4—CO.OH + HCl + 2C_2H_5.OH$$
$$= NO_2—C_6H_4—CO.OC_2H_5 + 2H_2O + Cl—C_2H_5.$$

Diese darf speziell bei der langsamen Veresterung der Orthoverbindung nicht vernachlässigt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der normalen Prozesse sind in absolutem Alkohol proportional den Salzsäurekonzentrationen. Die Verseifung der gebildeten Ester geht bei der m- und p-Säure so langsam vor sich, daß sie neben der Veresterungsgeschwindigkeit nicht in Betracht

[1]) Amer. Chem. Journ. 36, 543. — [2]) D. R.-P. 184145, 184201. — [3]) D. R.-P. 185151. — [4]) D. R.-P. 185837. — [5]) D. R.-P. 159524. — [6]) Liebigs Ann. d. Chem. 351, 186.



kommt. Die Regelmäßigkeiten, die sich beim Vergleich der m- und p-Säure mit der Benzoësäure ergaben, zeigten u. a., daß von einem bestimmten Wassergehalt an die Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Salzsäurekonzentration unabhängig von der Wasserkonzentration zu sein scheint. Hier einschlägig ist eine Betrachtung über den „Mechanismus" der Esterifikation, die H. Goldschmidt im Verlauf[1]) seiner reaktionskinetischen Untersuchungen diesmal in Gemeinschaft mit O. Udby[2]) anstellte. Es wurden nunmehr ein durch metallisches Calcium völlig entwässerter Alkohol und Alkohol-Wassermischungen von genau bekanntem Gehalt verwendet. Theoretische Entwickelungen, die wir hier nicht wiedergeben können, führen dazu, anzunehmen, daß das Geschwindigkeitsphänomen der Veresterung und speziell die Art und Weise, wie der Wasserzuwachs die Geschwindigkeit vermindert, in der Anlagerung des Wasserstoffions an den Alkohol zu sehen ist:

$$(C_2H_6O,H)^{\cdot} + H_2O = C_2H_6O + (H_2O,H)^{\cdot}.$$

Das auf der linken Seite der Gleichung stehende „komplexe Ion" scheint demnach das wirksame Agens zu sein. Daß diese Reaktionsgleichung bis jetzt noch nicht für alle Konzentrationsgebiete befriedigende Übereinstimmung geliefert hat, liegt darin, daß sie den verwickelten Dissoziationsverhältnissen in den Alkohol-Wassermischungen nicht genügend gerecht wird.

3. C →← N →← C.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik hat zwei bemerkenswerte Patente[3]) auf die Darstellung von Alkylacylverbindungen drei- und mehrfach halogenierter aromatischer Amine genommen. Von den beiden Trichloranilinen (I und II):

I. Cl, Cl, Cl, NH_2 — II. Cl, Cl, Cl, NH_2

III. Cl, NH—CO—R — IV. Cl, Cl, Cl, Cl, Cl, $N(CH_3)(CO-CH_3)$

wird durch Chlor- oder Jodmethyl nur das erste mit 50 Proz. Ausbeute in die Monomethylverbindung verwandelt. Das zweite bleibt sowohl mit Methyljodid im Wasserbade als mit Methyl-

[1]) Dieses Jahrb. XVI, S. 183 (1906). — [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 60, 728. — [3]) D. R.-P. 180203, 180204.

chlorid unter Druck unangegriffen. Bei den acylierten Chloranilinen (III) genügt schon ein einziges Chloratom in Orthostellung, um die glatte Alkylierung zu vereiteln, es tritt in der Hauptsache Abspaltung der Acylgruppe ein. Auch bei diesen Kombinationen lassen sich die Reaktionsbehinderungen umgehen, wenn man die Natriumverbindungen der Acylamine mit Halogenalkyl umsetzt. So gelingt sogar die Darstellung von Körpern des Typus IV. Die Körper sollen als Camphersatz bei der Fabrikation von celluloidartigen Produkten verwendet werden. Die Erleichterung von Verkettungen[1]) mittels „Naturkupfer" hat F. Ullmann[2]) neuerdings auch bei der Darstellung von Arylanthranilsäuren erfahren:

$$C_6H_4\langle^{Cl}_{CO.OH} + [Cu] + NH_2—C_6H_5 = [Cu] + HCl + C_6H_4\langle^{NH—C_6H_5}_{CO.OH}$$

Um das Endprodukt vor Zersetzung zu schützen, wird Kaliumcarbonat zugesetzt. Auch das sonst oft „ausweichende" α-Naphtylamin geht die Verbindung ein und führt zur Säure I, die ebenso wie die übrigen in ein Akridonderivat (II) verwandelt werden kann:

I. NH, CO, OH → II. H, N, CO

Nach dem Patent von J. Goldberg[3]) gelingt die Phenylierung von primären aromatischen Aminen, wenn man statt Kupfer kleine Mengen Kupferjodür oder besser ein Gemisch von Kupfer und Jodkalium als „Katalysator" verwendet. Statt der freien Amine ist es in den ungünstigen Kombinationen besser die Acetylderivate zu verwenden. Es ist speziell die so gelingende Verwendung des Acetanilids in Acetyldiphenylamin mittels Brombenzol:

$$C_6H_5—NH—CO—CH_3 + [CuJ] + Br—C_6H_5 = HBr + C_6H_5—N\langle^{C_6H_5}_{CO—CH_3}$$

auffallend, da ja der erstere Körper sich mit Jodmethyl nicht einmal methylieren läßt. Auch o-Nitroanilin, das mit Brom-

[1]) Dieses Jahrb. XV, S. 184 (1905). — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 355, 314. — [3]) D. R.-P. Nr. 187870. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4541.

benzol und Kupfer nur Spuren des o-Nitrodiphenylamins, mit Jodbenzol Di- und Triphenylaminderivate neben unangegriffenem o-Nitroanilin bildet, kann nach dem neuen Verfahren in das Verkettungsprodukt übergeführt werden. Natürlich reagieren auch die meta- und para-Isomere:

$$NO_2{-}C_6H_4{-}NH_2 + Br{-}C_6H_5 = HBr + NO_2{-}C_6H_4{-}NH{-}C_6H_5.$$

Eine elektrolytische Verkettung von Kohlenstoff und Stickstoff erreichte Br. Emmert[1]) durch gleichzeitige elektrolytische Reduktion von Lävulinsäure und Nitrobenzol:

$$C_6H_5{-}NO_2 + CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CO.OH + 8H = 3H_2O$$

$$\text{I.}\quad + \underset{\displaystyle NH{-}C_6H_5}{CH_3{-}\overset{}{CH}}{-}CH_2{-}CH_2{-}CO.OH \longrightarrow \text{II.}\quad C_6H_5{-}N\!<\!\begin{array}{l}CH_2{-}CH{-}CH_2\\ \qquad\qquad\ |\\ CO{-}CH_2\end{array}$$

Statt der γ-Anilidovaleriansäure entstand neben Anilin- und Valeriansäure ihr inneres Anhydrid: das Phenylmethylpyrrolidon (II). Es wurden Quecksilberkathoden in einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure verwendet.

Ringschließungen und Ringsprengungen.

I. Kohlenstoffringe.

Das einfachste monocyklische System, das Trimethylen oder Cyklopropan, liegt in vielen Säurederivaten vor. G. Blanc fand, daß die γ-Bromester des Typus I mit den Natriumverbindungen des Cyanessig-, Malon- oder Methylmalonesters sich normal verketten, die Bromester des zweiten Typs aber unter Abspaltung von Bromwasserstoff Cyclopropancarbonsäureester liefern:

$$\text{I.}\quad (CH_3)_2CH{-}\underset{\displaystyle CO.OC_2H_5}{CH}{-}CH_2{-}CH_2Br$$

$$\longrightarrow (CH_3)_2CH{-}\underset{\displaystyle CO.OC_2H_5}{CH}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CO.OC_2H_5)_2$$

$$\text{II.}\quad (CH_3)_2CH{-}\underset{\displaystyle CH_2{-}CO.OC_2H_5}{CH}{-}CH_2Br + Na{-}CH(CO.OC_2H_5)_2$$

$$= NaBr + CH_2(CO.OC_2H_5)_2 + (CH_3)_2CH{-}\underbrace{CH{-}CH_2}_{\displaystyle CH{-}CO.OC_2H_5}$$

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 912.

Komplizierte Derivate hat A. Kotz[1]) dargestellt, die meist dem Typus:

$$R{-}HC\begin{matrix} \diagup C(CO.OR)_2 \\ | \\ \diagdown C(CO.OR)_2 \end{matrix} \qquad R = C_2H_5;\ Cl_3C;\ C_6H_5$$

entsprechen. Er hat dieses ganze Gebiet der Cyklopropansäuren übersichtlich besprochen und insbesondere den Einfluß der Ortsisomerie auf die Sprengbarkeit des Ringes illustriert. Die Muttersubstanz, das Trimethylen (I) selbst läßt sich nach R. Willstätter und J. Bruce[2]) durch Wasserstoff bei Anwesenheit von Nickeloxyd und Bimsstein (Sabatiersche Methode) bei 120° zu Propan reduzieren:

$$\text{I.}\ \begin{matrix} CH_2 \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_2{-}CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_3\ CH_3 \end{matrix} \qquad \text{II.}\ \begin{matrix} CH_2{-}CH_2 \\ |\quad\ | \\ CH_2{-}CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3{-}CH_3 \\ | \\ CH_2{-}CH_3 \end{matrix}$$

Auch das von den Autoren neugewonnene Cyklobutan (II[3]) ließ sich bei 200° durch Wasserstoff und Nickel in Butan verwandeln. Glücklicherweise verläuft diese Reduktion erst bei höherer Temperatur, so daß die Hydrierung des Cyklobutens (III):

$$\text{III.}\ \begin{matrix} H_2C{-}CH \\ |\quad\ \| \\ H_2C{-}CH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2{-}CH_2 \\ |\quad\ | \\ CH_2{-}CH_2 \end{matrix} \qquad \text{IV.}\ \begin{matrix} CH_2{-}CH{-}N(CH_3)_3J \\ |\quad\ | \\ CH_2{-}CH_2 \end{matrix}$$

bei 100° glatt vollzogen werden konnte. Der ungesättigte Kohlenwasserstoff (III) wurde aus Cyklobutyltrimethylammoniumjodid (IV) mittels Silberoxyd dargestellt und über sein Bromid gereinigt. Die Eigenschaften der beiden neuen Kohlenwasserstoffe sind folgende:

□	Siedep. 11—12° (722 mm)	d: 04 0,7038	
□ (mit Doppelbindung)	Siedep. 1,5—2° 729 (mm)	d: 0,733	

Letzterer reduziert Permanganat sofort, addiert Brom und Chlor momentan, Jod langsam. Er wird von Kautschuk sehr stark absorbiert.

Sprengung des Dreierringes beobachtete auch N. Zelinsky[4]) bei der Hydrogenisation des Dimethylmethylencyklopropans, das 2-Methylpentan lieferte:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!\!>C{=}C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2{-}CH_2{-}CH\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix}$$

Die Umwandlung des Tetramethylen- in den Trimethylenring beschrieb N. J. Demjanow[5]). Das Oxydationsprodukt des

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 75, 433. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4456. — [3]) Ibid., S. 3989. — [4]) Ibid., S. 4743. — [5]) Ibid., S. 4961.

Alkohols (I) ist eine Mischung von Ketotetramethylen (II) und Trimethylenaldehyd (III):

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} CH_2\text{—}CH\text{—}OH \\ \vert \qquad\ \ \vert \\ CH_2\text{—}CH_2 \end{array} \longrightarrow \text{II.}\ \begin{array}{l} CH_2\text{—}CO \\ \vert \qquad\ \ \vert \\ CH_2\text{—}CH_2 \end{array} \qquad \text{III.}\ CH_2\!\begin{array}{l} \diagup CH_2\text{—}CHO \\ \ \ \vert \\ \diagdown CH_2 \end{array}$$

Derselbe Autor[1]) beobachtete auch die Isomerisation des Cyklobutylcarbinols (IV) zu Pentamethylenderivaten bei der Einwirkung von Bromwasserstoff:

$$\text{IV.}\ \begin{array}{l} CH_2\text{—}CH\text{—}CH_2\text{—}OH \\ \vert \qquad\ \ \vert \\ CH_2\text{—}CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\text{—}CH\text{—}CH_2Br \\ \vert \qquad\ \ \vert \\ CH_2\text{—}CH_2 \end{array} (?) \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\text{—}CH_2 \diagdown \\ \vert \qquad\qquad\ \ CH_2 \\ CH_2\text{—}CH_2 \diagup \end{array}$$

Die Bildung von Ringketonen mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen aus den Pimelin- und Adipinsäuren nimmt H. G. Blanc[2]) so vor, daß er statt der seither üblichen Destillation der Kalksalze die Anhydridzersetzung zugrunde legt:

$$\begin{array}{l} CH_2\text{—}CH_2\text{—}CO \diagdown \\ \vert \qquad\qquad\qquad\quad\ \ O \\ CH_2\text{—}CH_2\text{—}CO \diagup \end{array} = CO_2 + \begin{array}{l} CH_2\text{—}CH_2 \diagdown \\ \vert \qquad\qquad\ \ CO; \\ CH_2\text{—}CH_2 \diagup \end{array}$$

$$CH_2\!\begin{array}{l} \diagup CH_2\text{—}CH_2\text{—}CO \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ \ O \\ \diagdown CH_2\text{—}CH_2\text{—}CO \diagup \end{array} = CO_2 + CH_2\!\begin{array}{l} \diagup CH_2\text{—}CH_2 \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\ \ CO. \\ \diagdown CH_2\text{—}CH_2 \diagup \end{array}$$

Letztere vollzieht sich bei 215 bis 240°. Die Darstellung der Anhydride aus den Säuren erfolgt mittels Essigsäureanhydrid. Die Ausbeute an Ringketonen ist bei den Alkylsubstituten theoretisch, bei den oben gezeichneten Anfangsgliedern beträgt sie 50 Proz. der Theorie. Die Korksäure eignet sich zur Erzeugung des Siebenerringes (I) nach diesem Verfahren nicht:

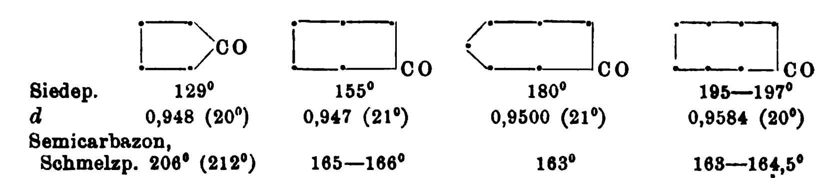
$$\text{I.}\ \begin{array}{l} CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2 \diagdown \\ \vert \qquad\qquad\qquad\quad\ \ CO \\ CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2 \diagup \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{l} CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2 \\ \vert \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \vert \\ CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CO \end{array}$$

Das Azelaon (II) = Cyklooctanon haben neuerdings C. Harries und L. Tank[3]) nach dem schon mehrfach benutzten Verfahren aus azelainsaurem Calcium dargestellt und konstatiert, daß die Ausbeute eine sehr geringe ist. Das Studium des Semicarbazons zeigte, daß Umlagerung in Derivate von Siebener- bzw. Sechserringen eintraten. Das reine Cyklooctanon hat O. Wallach[4]) aus Suberylmethylamin durch salpetrige Säure und Oxydation des zunächst erhaltenen Alkohols dargestellt. Die Tabelle zeigt die Eigenschaften, verglichen mit denen der niedrigeren Ringhomologen:

---

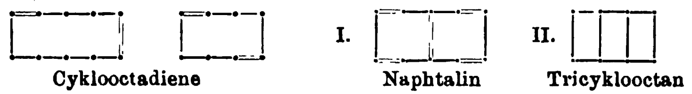
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4959. — [2]) Compt. rend. 144, 1356. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4555. — [4]) Liebigs Ann. d. Chem. 353, 327.





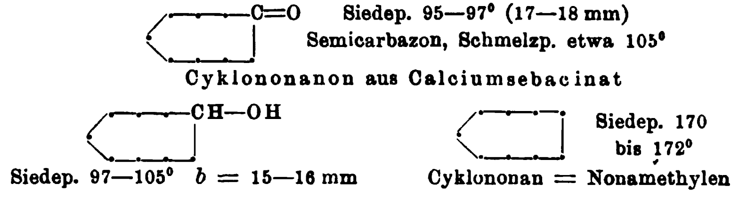
Siedep.	129°	155°	180°	195—197°
d	0,948 (20°)	0,947 (21°)	0,9500 (21°)	0,9584 (20°)
Semicarbazon, Schmelzp.	206° (212°)	165—166°	163°	163—164,5°

Das Cyklooctan haben R. Willstätter und H. Veraguth[1]) aus β-Cyklooctadien mittels Wasserstoff und Nickel dargestellt. Es besitzt intensiv campherartigen Geruch, Siedep. 145,3 bis 146,3°, Schmelzp. etwa 9,5°. Salpetersäure oxydiert zu Korksäure. Außer dem früher durch Abbau des Granatbaumalkaloids, Pseudopelletierin erhaltenen α-Cyklooctadien ist von dem Genannten noch das oben erwähnte β-Isomere erhalten worden und zwar durch Erhitzen des α-Dihydrobromids mit Chinolin auf etwa 200°. Bei höherer Temperatur entsteht Naphtalin (I). Neben dem Dihydrobromid bildet sich ein gesättigtes Monohydrobromid, das mit Chinolin ein neues Isomere, C_8H_{12}, liefert. Es ist nach O. Döbner[2]), der den Körper aus β-Vinylakrylsäure erhalten hat, als Tricyklooctan (II) zu bezeichnen:

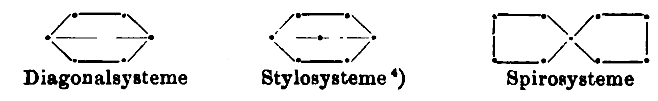


Cyklooctadiene Naphtalin Tricyklooctan

Neungliedrige Ringe liegen in den von N. Zelinsky[3]) in geringen Ausbeuten auf den bekannten Wegen, die zu den niedrigen Homologen führten, erhaltenen Körpern vor:



Sehr reichhaltig ist das auf dem Gebiet der polycyklischen Kombinationen zugeströmte Material. Man kann diese in drei Klassen teilen:


Diagonalsysteme Stylosysteme[4]) Spirosysteme

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 957. — [2]) Ibid., S. 146. — [3]) Ibid., S. 3277; vgl. R. Willstätter und T. Kametaka, ibid., S. 3876. — [4]) Den Namen des mittleren Typus leite ich von der griechischen Bezeichnung des „Brückenpfeilers" ab.

Das einfachste Diagonalsystem (I) erblicken N. Zelinsky und

I. [Vierring mit Diagonalbindung] II. $CH_2\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle CH{-}OH \longrightarrow CH_2\langle{}^{CH_2}\rangle CH{-}CH_2{-}OH$

J. Gutt[1]) in dem obenerwähnten Cyklobuten. Sie haben die unter II. formulierte Umwandlung des Cyklobutanols verwirklicht, bei der das „Dicyklobutan" (I) als Zwischenprodukt fungiert.

Das noch wenig bebaute Gebiet der Spirocyklane hat H. Fecht[2]) betreten. Er führte aus, daß in dem sog. Vinyltrimethylen (I) das einfachste Spirosystem, das Spiropentan (II) vorliegt:

I. $\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{|}}\rangle CH{-}CH{=}CH_2$ II. $\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{|}}\rangle C \langle \overset{CH_2}{\underset{CH_2}{|}}$ III. [Doppelviererring] IV. [Doppelfünferring]

Der zweite Ring wird ebenso, wie der des Trimethylens, durch Kaliumpermanganat in der Kälte gesprengt. Die Ähnlichkeit der Ringspannung in beiden Systemen, die an die der Äthylenbindung erinnert, äußert sich auch bei den mittels Halogenwasserstoffen durchgeführten Ringsprengungen. Versuche, den Doppelviererring (III) darzustellen, gaben schlechte Ausbeute. Erst die Doppelfünferringe (IV) entstehen in glatter Reaktion. Als Beispiel sei die Bildung der Spirokombination aus Fluoren und o-Xylylenbromid angeführt (I):

I. [Spiroverbindung aus Fluoren und o-Xylylen]

II.
```
R—CH—CH—CH₂
  |   |   |
R—CH—CH—CH₂
```

III.
```
R—CH—CH—CH—CH₂
  |   |   |   |
R—CH—CH—CH—CH₂
```

IV.
```
  R—CH—CH—CH—CH₂
    |   |   |   |
  R—C—— C —— C —— CH
    |   |   |   |
  R—CH—CH—CH—CH₂
```

Von den diagonalen Polycyklosystemen müssen wir die von O. Döbner und G. Schmidt[3]) aus α- und β-Cinnamenylmalonsäure durch Erhitzen mit Baryumhydroxyd erhaltenen

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4744. — [2]) Ibid., S. 3883. — [3]) Ibid., S. 148.

Phenylsubstitute II bis IV erwähnen ($R = C_6H_5$). Die beiden letzten Formeln sind nur als wahrscheinliche zu bezeichnen.

Repräsentanten des bicyklischen Stylosystems I haben F. W. Semmler und K. Bartelt[1]) aus Santen gewonnen:

I. II.

Volumgewicht und Siedepunkt liegen höher als bei den analogen Verbindungen von bicyklischer Natur, wie z. B. den Campherkörpern (II).

II. Sauerstoffringe.

Die Zahl der ringförmigen Äthylenester ist durch C. A. Bischoff und E. Fröhlich[2]) wesentlich bereichert worden. Der früher nur auf Umwegen erhältliche Äthylenoxalester (I) bildet sich ganz glatt aus dem Äthylenglykol und dem Oxalsäureäthylester (s. o. S. 155):

I. $O\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CO-CO}\rangle O$ $O\langle{}^{CO-C\langle{}^{R}_{R'}}_{CH_2-CH_2}\rangle O$

R = H ; H ; CH_3 ; H ; H
R' = CH_3 ; C_2H_5 ; CH_3 ; i-C_3H_7 ; CH_2—OH

Lactone des Typus II konnten für alle untersuchten Kombinationen erhalten werden. Auch vom Brenzcatechin konnten alle diese Lactone leicht erhalten werden:

$C_6H_4\langle{}^{O-Na}_{O-Na} + {}^{Br-CRR'}_{Br-CO} = 2\,NaBr + C_6H_4\langle{}^{O-CRR'}_{O-CO}$

Die des Resorcins (I) und Hydrochinons (II) aber ließen sich nicht darstellen:

I. $C_6H_4\langle{}^{O-CR_2}_{O-CO}$ II. $C_6H_4\langle{}^{O-CR_2}_{O-CO}$

Von komplizierteren Systemen, die alle systematisch durch Wechselwirkung zwischen den Natriumsalzen der isomeren zweiwertigen Phenole und halogenierten Fettsäureabkömmlingen (Ester,

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem, Ges. 40, 4844. — [2]) Ibid., S. 2779, 2790 u. 2803.

Chloride und Bromide) darzustellen versucht wurden, erwiesen sich nur die folgenden Gebilde als „begünstigt“:

$$C_6H_4<\begin{matrix}O-CH_2-CO-O\\O-CH_2-CO-O\end{matrix}>C_6H_4 \qquad C_6H_4<\begin{matrix}O-CH_2-CO-O\\O-CH_2-CO-O\end{matrix}>C_6H_4$$

III. Stickstoffringe.

Die Aufspaltung cyklischer Basen durch Bromcyan findet nach J. v. Braun[1]), wenn bloß zwei Valenzen des Stickstoffs im Ring verankert sind, in zweierlei Weise statt:

$$\text{I.}\quad X\langle\rangle N-R + Br-CN = X\langle\rangle N-CN + BrR$$

$$\text{II.}\quad X\langle\rangle N-R + Br-CN = Br-X-N<\begin{matrix}R\\CN\end{matrix}$$

Andeutungen für die letztere Reaktion hatten sich schon früher beim Tropidin, Narcotin und N-Phenylpiperidin ergeben. Nunmehr wurde gezeigt, daß eine große Zahl von N-Piperidinderivaten der letzteren — der einfachsten aller bisher bekannten — Aufspaltung von stickstoffhaltigen Ringen unterliegen. Neben den ätherlöslichen gebromten Cyanamiden (II) bilden sich noch ätherunlösliche Produkte, die durch Addition von Ingredienz und Produkt entstehend, zu den kompliziertesten bisher bekannten aromatischen quartären Ammoniumverbindungen gehören, zum Beispiel:

$$CH_3-C_6H_4-N<\begin{matrix}CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\\CN\end{matrix}\quad\begin{matrix}\\CH_3-C_6H_4\end{matrix}>\overset{Br}{\overset{|}{N}}<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2$$

Beim Versuch, die Methode der direkten Hydrierung mittels Wasserstoff und Nickel auf das Pyridin anzuwenden, beobachteten P. Sabatier und A. Mailhe[2]) statt bloßer Addition eine Spaltung zum Amylamin:

$$CH<\begin{matrix}CH=CH\\CH-CH\end{matrix}>N \longrightarrow \text{I.}\quad CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2-NH_2\\CH_2-CH_3\end{matrix}$$

$$\longrightarrow \text{II.}\quad CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_3\\CH_2-CH_3\end{matrix} + NH_3$$

Der Körper I, der sich bei 120 bis 220° bildet, spaltet sich oberhalb dieser Temperatur weiter zu II. Das erwartete Piperidin

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3914. — 2) Compt. rend. 144, 784.

zerfällt über 250° nicht in gleichem Sinne, sondern gibt glatt Wasserstoff und Pyridin:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}\right\rangle NH \longrightarrow CH\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\CH-CH\end{matrix}\right\rangle N$$

Arylpiperidine erzeugten M. Scholtz und E. Wassermann[1]) aus Pentamethylenbromid und primären aromatischen Basen:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2-Br\\CH_2-CH_2-Br\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\rangle N-R = 2\,HBr + CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}\right\rangle N-R$$

Macht sich sterische Hinderung geltend, wie beim o-Toluidin und α-Naphtylamin, so findet die Ausweichreaktion statt:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2-Br\\CH_2-CH_2-Br\end{matrix}\right. + \begin{matrix}H_2N-R\\H_2N-R\end{matrix} = 2\,HBr + CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2-NH-R\\CH_2-CH_2-NH-R\end{matrix}\right.$$

Ein Derivat des letzten Typus bildet sich hier auch noch vom vizinalen m-Xylidin (I), während früher für das dieser Base analoge Mesidin die Umsetzung mit Tetramethylenbromid zum Körper II ganz ausgeblieben war:

$$\text{I.}\quad \bigcirc\!\!\begin{matrix}CH_3\\-NH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\\CH_3\end{matrix}\!\!\bigcirc$$

$$\text{II.}\quad CH_3-\bigcirc\!\!\begin{matrix}CH_3\\-NH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH-\\CH_3\end{matrix}\!\!\bigcirc-CH_3$$

Das Tetraketopiperazin, von dem Arylderivate schon früher durch Oxydation der Diketokörper erhalten worden waren, haben neuerdings A. Th. de Monilpied und A. Rule[2]) sowohl aus Oxaminsäureester (I) und Natriumalkoholat als aus Oxalester und Oxamid (II) erhalten:

$$\text{I.}\ \begin{matrix}CO-NH_2\\|\\CO-OC_2H_5\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CO-NH-CO\\|\qquad\quad\ |\\CO-NH-CO\end{matrix} \longleftarrow \text{II.}\ \begin{matrix}CO-NH_2\\|\\CO-NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}C_2H_5O-CO\\|\\C_2H_5O-CO\end{matrix}$$

In ihm liegt das bimere Oxalimid vor, das unschmelzbar und unlöslich ist. Vom Malonskelett existiert kein analoger Ring; statt seiner wurde III, aus Succinaminsäureester aber der einfache Ring IV erhalten:

$$\text{III.}\quad NH\left\langle\begin{matrix}CO-CH_2-CO.NH_2\\CO-CH_2-CO.OH\end{matrix}\right. \qquad\qquad \text{IV.}\quad \left.\begin{matrix}CH_2-CO\\|\\CH_2-CO\end{matrix}\right\rangle NH$$

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 852. — [2]) Journ. Chem. Soc. 91, 176.

Seit dem technischen Erfolg des „Veronals“, der Diäthylbarbitursäure, sind zahlreiche Patente zur Erzeugung des zugrunde liegenden Pyrimidinringes genommen worden. W. Gössling[1]) hat die technischen Methoden zusammengestellt.

E. Merck[2]) beobachtete neuerdings, daß die Kondensation von Malonsäurederivaten mit Harnstoff oder Guanidin auch durch Carbid- bzw. Acetylenverbindungen von Alkali- und Erdalkalimetallen bewirkt werden kann:

$$R_2C\left\langle{CO-R \atop CO.OR'}\right. + \left.{H_2N \atop H_2N}\right\rangle CO = R_2C\left\langle{CO-NH \atop CO-NH}\right\rangle CO + {R-H \atop R'-OH}$$

Den Indoxylringschluß aus den aromatischen Glycinen:

$$C_6H_4\left\langle{NH-CH_2 \atop H \qquad CO-OH}\right. \longrightarrow H_2O \quad C_6H_4\left\langle{NH \atop CO}\right\rangle CH_2$$

bewirkt die Badische Anilin- und Sodafabrik[3]) mittels Aluminiumhaloiden und zwar vorteilhaft unter Luftabschluß. Auch bei der Ringbildung mittels Alkalihydroxyden (Heumannsches Verfahren) soll nach L. Lilienfeld[4]) die Ausbeute im Vakuum beträchtlich höher sein.

Chinazolinderivate erzeugt H. Finger[5]) aus aromatischen Imidoäthern, aliphatischen und aromatischen Aminosäureestern:

$$C_6H_4\left\langle{NH_2 \atop CO.OR}\right. + \left.{RO \atop HN}\right\rangle C-C_6H_5 = 2R-OH + C_6H_4\left\langle{NH-C-C_6H_5 \atop CO-N}\right.$$

Die systematische Durchforschung der Indanthren- und Fluoranthrengruppe durch R. Scholl und seine Schüler wird unser Herr Farbstoffberichterstatter besprechen. Es handelt sich meist um heptacyklische Kombinationen.

Unter den Kohlenstoff-Stickstoff-Sauerstoffringen waren seither auch die Dioximperoxyde (I) zu verzeichnen. Neuere Arbeiten von H. Wieland und L. Semper[6]) haben dazu geführt, die Formel II für die Glyoximperoxyde als bewiesen anzusehen, wodurch auch die Beziehungen zu den Furazanen (III) verständlich werden:

---

[1]) Chem.-Ztg. 31, 711. — [2]) D. R.-P. 185963, 186456. — [3]) D. R.-P. 188436. — [4]) D. R.-P. 189021. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. 74, 154; 76, 93, 97. — [6]) Liebigs Ann. d. Chem. 358, 36.

I. R—C—C—R, N=C, C=N, N—O—O—N (ring) II. R—C—C—R with O bridge, N N, O III. R—C—C—R, N N, O

Es gelang speziell beim Phenylglyoximperoxyd, die zwei Ringe successive zu öffnen, so daß der oben (S. 122) erwähnte Name „Furoxan" gerechtfertigt ist.

Eine neue heterocyklische Klasse mit Jod als Ringglied hat L. Mascarelli[1]) beschrieben. Wie Diaminodiphenyl Carbazol liefert, so wird mittels feuchtem Silberoxyd aus Dijodoso- und Dijododiphenylderivaten der Komplex des Diphenylenjodoniums erzeugt:

X = J hellgelb, Schmelzp. 210—211°
X = OH weiße Kristalle.

Auch Acetat und Oxalat sind farblos.

Gruppenreagentien.

In einer Studie über Indikatoren hat E. Salm[2]) die verschiedenen Wasserstoffionkonzentrationen zusammengestellt, bei denen die gebräuchlichen organischen Indikatoren eben Farbenumschlag erfahren. Die Grenzen sind $2\,n\,H^{\cdot}$ für Mauveïn (gelbgrün), $1{,}10^{-15}\,n\,H^{\cdot}$ für Safranin (rosenrot-violett).

Nach N. Schoorl[3]) erklärt sich das verschiedene Verhalten der Indikatoren in reinem Wasser und beim Erwärmen der Zwischenfarben aus der Verschiedenheit ihrer Empfindlichkeitsquotienten H:OH bzw. aus der Änderung dieses Quotienten infolge der gesteigerten Dissoziation von Wassermolekeln.

Diphenylharnstoffchlorid, das zuerst H. Erdmann und Huth[4]) zur Bestimmung der Hydroxylgruppe verwendet hatten, stellt nach J. Herzog[5]) ein ausgezeichnetes Reagens für die große Klasse der Phenole dar, mit denen es leicht gut kristallisierende Verbindungen bildet. Tertiäre Alkohole im allgemeinen geben

---

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma 16, II, 562. — [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 57, 471. — [3]) Chemisch Weekblad 3, 771. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 53, 45; 56, 7. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1831.

diese Reaktion nicht. Eine freie Carboxylgruppe am Benzolkern verhindert den glatten Verlauf der Reaktion, die sonst unter Beteiligung des Pyridins nach folgendem Schema erfolgt:

$$C_5H_5N\langle{}^{Cl}_{CO-N\langle{}^{C_6H_5}_{C_6H_5}} + R-OH = C_5H_5N\langle{}^{Cl}_{H} + R-O-CO-N\langle{}^{C_6H_5}_{C_6H_5}$$

Aldehyde zeigen mit Methyl-p-amino-m-kresol Färbungen, so Formaldehyd rot, Acetaldehyd grün, Salicylaldehyd gelb und ähnliche. G. Kimpflin[1]), der die Grenzen dieser Reaktionen studierte, bediente sich ihrer auch, um Formaldehyd in einer großen Zahl der grünen Parenchymzellen nachzuweisen.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik[2]) stellt beständige Verbindungen aus Aldehyden und Hydrosulfiten her, indem den Ingredienzien ein Mittel zugesetzt wird, das saures Sulfit in neutrales überführt. Die Körper sind als Aldehydsulfoxylsäuren, $R-CH_2-SO_3-Me$, anzusehen. Die Salze solcher „ω-Sulfosäuren" [3])

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} \rangle N-CH_2-SO_3-Na$$

können benutzt werden, um Trennungen, z. B. des Methylanilins von dem nicht reagierenden Dimethylanilin, herbeizuführen.

Auch zur Darstellung, Trennung und Reinigung von Nitrilen eignen sich die Körper. Oxymethylensulfosaures Natrium, Phenylhydrazin und Cyankalium liefern ein Säurenitril. Speziell für die Trennung des Nitrils des Phenylglycins von beigemengtem Anilin ist das Verfahren brauchbar. Die neuen Nitrile sollen auch als Zwischenprodukte für die Darstellung von Farbstoffen, photographischen und pharmazeutischen Präparaten Verwendung finden.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[4]) fanden, daß, wie Formaldehyd, auch Aceton und Äthymethylketon mit alkalischen Hydrosulfiten Ketonsulfoxylate[5]) geben. Diese werden durch Formaldehyd in die beständigeren Formaldehydsulfoxylate übergeführt.

Als qualitatives Reagens zur Abscheidung von Aldehyden und Ketonen empfehlen A. Schäffer und A. Murua[6]) das p-Nitrobenzylmercaptan. Auch die hydroaromatischen Ke-

---

[1]) Compt. rend. 144, 148. — [2]) D. R.-P. 180529. — [3]) D. R.-P. 181723. — [4]) D. R.-P. 180832. — [5]) D. R.-P. 162875. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2007.

tonen gehen in Verbindungen des Mercaptoltypus über, so z. B. liefert Menthon den Körper:

```
NO2—C6H4—CH2—S\   /CH2—CH2—CH3
               >C<
NO2—C6H4—CH2—S/   \CH(C3H7)—CH2—CH2
```

Wie man durch Anwendung von verdünnter Jodwasserstoffsäure, Guajak-Harzlösung, Hydrocörulignon, Ferroferrocyanür, Hämatoxylin und schwefliger Säure als Gruppenreagentien die folgenden vier Chinone unterscheiden kann, hat R. Willstätter[1]) dargetan:

```
            /CH=CH\
I.    O=C<         >C=O
            \CH=CH/

II.                        III.          O           IV.           O
                                         ||                        ||
   //CH\  //CH\               //CH\   /C\              //CH\   / C \
  CH     C      C=O          CH     C     CH          CH     C      C=O
  |      |      |            |      ||    ||          |      ||     |
O=C      C      CH           CH     C     CH          CH     C      CH
   \CH//  \CH//                \\CH/  \C/               \\CH/  \CH//
                                         ||
                                         O
```

Die zweite Formel entspricht dem amphi-Naphtochinon, das dem Urchinon (I) im Verhalten zu den aufgeführten Reagentien gleicht, während III und IV unter sich gleich, aber von I und II sich verschieden verhalten. Nur mit Hämatoxylin und schwefliger Säure reagiert IV wie I und II.

Die Charakterisierung von Aminen durch ihre Verwandlung in Aminate der magnesiumorganischen Verbindungen hat W. Tschelinzeff[2]) geboten. Die Aminate wurden aus den Ätheraten dargestellt. Sie enthalten statt der zwei Ätherreste nur einen Aminrest.

Der thermische Effekt dieser Anlagerungsreaktionen zeigt für das Propylmagnesiumjodid, $C_3H_7—Mg—J$, folgenden interessanten Parallelismus:

Oxoniumkomplexe: $\frac{R}{R}>O, JMgC_3H_7, O<\frac{R}{R}$		Ammoniumkomplexe: $R_3 \geq N, JMgC_3H_7$	
$C_2H_5—O—C_2H_5$	6,63 Cal	$(C_2H_5)_3N$	11,70 Cal
$C_3H_7—O—C_2H_5$	6,15 „	$(C_3H_7)_3N$	10,32 „
$C_5H_{11}—O—C_2H_5$	5,91 „	$(C_5H_{11})_3N$	9,00 „
$C_6H_5—O—CH_3$ } nahezu	0 „	$C_6H_5 . N(CH_3)_2$	3,81 „
$C_6H_5—O—C_2H_5$ }		$C_6H_5 . N(C_2H_5)_2$	0,78 „

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1408, 3971. Vgl. F. Kehrmann, ibid., S. 1960. — [2]) Ibid., S. 1487.

Anomale Metallsalze von Oxyamidinen und verwandten Verbindungen haben H. Ley und P. Krafft[1]) beschrieben. Ihrer Ansicht nach handelt es sich hier um innere Metallkomplexsalze, die den sub II formulierten bekannten Metallkomplexsalzen entsprechen:

I.

$$\begin{array}{c} R \text{———} NH_2 \\ > Cu < \\ R \text{———} NH_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} O.CO—CH_2—CH_2—NH_2 \\ \qquad > Cu < \\ O.CO—CH_2—CH_2—NH_2 \end{array}$$

II.

$$\begin{array}{c} R' \quad NH_2 \\ > Cu < \\ R' \quad NH_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} O.CO—CH_2—NH_2(CH_3) \\ \qquad > Cu < \\ O.CO—CH_2—NH_2(CH_3) \end{array}$$

Wie man sieht, betätigen sich überall die „Nebenvalenzen“. H. Ley hat ferner gemeinsam mit F. Werner[2]) abnormfarbige komplexe Metallsalze der Säureimide beschrieben.

Auch L. Tschugaeff[3]) beschäftigte sich weiter mit den komplexen Imidderivaten. Seine Succinimidverbindungen erinnern unwillkürlich an die bekannten Kupfer- und Nickelverbindungen des Biurets und ähnlicher Verbindungen. Er stellt die folgenden Koordinationsformeln auf:

$$\left[\begin{array}{ccc} OC—NH & & NH—CO \\ | & & | \\ NH & > Me < & NH \\ | & & | \\ OC—NH & & NH—CO \end{array}\right] X_2 \qquad \left[\begin{array}{ccc} HN{=}C—NH_2 & & NH_2—C{=}NH \\ | & & | \\ NH & > Me < & NH \\ | & & | \\ HN{=}C—NH_2 & & NH_2—C{=}NH \end{array}\right] X_2$$

Bestimmungsmethoden.

Die quantitative Bestimmung der Hydroxylgruppe mittels der Amylätherpyridinverbindung des Methylmagnesiumjodids (I) führte Th. Zerewitinoff[4]) durch, indem er das nach Gleichung II entwickelte Methan im Lungeschen Nitrometer maß:

$$\text{I.} \quad (C_5H_5N)_2, \quad J.Mg.CH_3, \quad O(C_5H_{11})_2 \,[?].$$

$$\text{II.} \quad Mg\begin{array}{l} CH_3 \\ J \end{array} + \begin{array}{c} HO \\ | \\ R \end{array} = CH_4 + Mg\begin{array}{l} O.R \\ J \end{array}$$

Die Methode ist nicht nur auf Alkohole und Phenole, sondern auch auf komplizierter gebaute Verbindungen, wie Zuckerarten, Säuren und Oxime, anwendbar.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 697. — 2) Ibid., S. 705; vgl. H. Ley und F. Müller, ibid., S. 2950. — 3) Ibid., S. 1973; vgl. H. Schiff, Liebigs Ann. d. Chem. 352, 73. — 4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2020.

Eine sehr empfindliche Reaktion auf Aldehyde erkannte P. Bruylants[1]), als er eine 4 proz. Lösung defibrinierten Blutes mit Schwefelammonium versetzte und das nach Zusatz von Aldehyd auftretende Absorptionsspektrum betrachtete. Es ließen sich u. a. bei Anwendung von 2,5 ccm Blutreagens noch 0,000 39 g Citral, 0,000 98 g Önanthol, 0,003 g Valeral nachweisen. Ketone sind ohne Wirkung, ebenso die polymerisierten Aldehyde.

Die neue Methode von A. C. Chapman und P. Whitteridge[2]) zur Bestimmung der Weinsäure beruht auf der Unlöslichkeit des Wismuttartrats in verdünnter Essigsäure. Der Niederschlag wird durch Schwefelsäure zersetzt und mit Permanganat-Oxalsäure titriert.

Wie man titrimetrisch Wein- und Äpfelsäure mit Permanganat bestimmen kann, hat Mestrezat[3]) angegeben. Beide werden in Ameisensäure und Kohlensäure übergeführt:

$$C_4H_6O_6 + 3O = 2CH_2O_2 + 2CO_2H_2O$$
$$\text{und } C_4H_6O_5 + 4O = 2CH_2O_2 + 2CO_2 + H_2O.$$

E. Knecht und E. Hibbert[4]), die das Titanchlorid zu volumetrischen Analysen gebrauchen, haben die Bedingungen mitgeteilt, unter denen sich befriedigende Resultate bei Nitrokörpern, auch bei wasserunlöslichen und schwer sulfonierbaren erzielen lassen. Wie Indigo können auch Thioindigo, ferner Azofarbstoffe (unter Zuhilfenahme von Seignettesalz) titriert werden.

Die analytische Bestimmung von zwei sehr wichtigen Handelsprodukten, Campher und Kautschuk, ist noch nicht genügend gefestigt. Roher natürlicher Campher[5]) wird mit ziemlicher Genauigkeit nach dem Polarisationsverfahren geprüft, synthetischer, der optisch meist ganz inaktiv ist, kann höchstens nach dem Schmelzpunkt beurteilt werden. Für die Analyse von Rohkautschuken und Kautschukprodukten bedient sich P. Alexander[6]) der Nitrosite bzw. der Nitrosate. Erstere werden nach Harries bekanntlich mittels salpetriger Säure gewonnen, letztere aber mittels Stickstofftetroxyd dargestellt. Aus dem Verhalten des vulkanisierten Kautschuks geht hervor, daß der gesamte an den Kautschuk chemisch gebundene Schwefel in das Nitrosat übergeht. Die technische Analyse der Kautschukarten mittels salpetriger Säure[7]) und mittels der Ozonide[8]) hat K. O. Gottlieb ausführlich behandelt.

---

[1]) Bull. Acad. Roy. Belgique 1907, p. 217. — [2]) The Analyst 32, 163. — [3]) Ann. Chim. anal. appl. 12, 173. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3819. — [5]) J. C. Crane und C. M. Joyce, Chem. Soc. Journ. 26, 386. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1070. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 2213. — [8]) Gummi-Ztg. 22, 305.

Regelmäßigkeiten bei Reaktionen.

Auch diesmal wollen wir eine Reihe von Arbeiten hier zusammenstellen, in denen Beiträge zur Mannigfaltigkeitslehre der organischen Reaktionen enthalten sind. Es ist vorauszusehen, daß der weitere Ausbau der organischen Chemie insbesondere gefördert werden wird durch Aufklärung der „Neben- und Ausweich"-Reaktionen in qualitativer, quantitativer und kinetischer Richtung.

Unter den von E. P. Kohler[1]) studierten Umsetzungen von ungesättigten Verbindungen mit organischen Magnesiumderivaten zeigt das Verhalten der α-substituierten Zimtsäureester folgende treffliche Illustration des Einflusses der α-Substituenten. Reaktion A führt zum Ersatz des Ester-Methyls (OR) durch den im Magnesiumkörper Br—Mg—Y enthaltenen organischen Rest, wobei also schließlich ein ungesättigtes Keton entsteht:

$$\text{A.}\quad C_6H_5{-}CH{=}C(X){-}CO.OR \longrightarrow C_6H_5{-}CH{=}C(X){-}CO{-}Y.$$

Reaktion B liefert infolge 1,4-Addition gesättigte Produkte, z. B. bei Ketonen:

$$\text{B.}\quad C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CO{-}C_6H_5 + Br{-}Mg{-}Y$$
$$= C_6H_5{-}CH(Y){-}CH{=}C(C_6H_5){-}O{-}Mg{-}Br$$
$$\longrightarrow C_6H_5{-}CH(Y){-}CH_2{-}CO{-}C_6H_5.$$

Die Tabellen der Ausbeuteprozente zeigen große Mannigfaltigkeiten. So wurden bei der Reaktion der Zimtsäureester, $C_6H_5{-}C(X){=}CH{-}CO.OR$, für $Y = C_6H_5$ bzw. CH_3 die folgenden Zahlen erhalten:

X	Reaktion A		Reaktion B	
	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	CH_3
CH_3	96	100	4	0
H	50	100	50	0
Br	30	100	70	0
C_6H_5	0	100	100	Spuren
CN	0	0	100	100

Bei den Ketonen betrug die nach dem Schema B erzielte Ausbeute für $Y{=}C_6H_5$ und C_2H_5 88—100 Proz., wenn im Typus

$$\begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{matrix} R^3 \\ R^4 \end{matrix}\qquad R^1 \text{ und } R^3 = H;\qquad R^2 = C_6H_5 \text{ oder } C_6H_4.O.CH_3$$

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 36, 529; 37, 369; 38, 511.

war und R^4 durch

$$—CO.CH_3; \quad —CO.C_6H_5; \quad —CO.C_6H_4.O.CH_3; \quad —CO.CH(CH_3)_2;$$
$$—CO.CH_2.CH(C_6H_5)_2; \quad —CO.CH_2.CH(C_2H_5)C_6H_5$$

repräsentiert wurde.

Auch die Kombinationen $R_1 = H$, $R_2 = C_6H_5$ mit

$R_3 = H$	Br	CH_3	C_6H_5
$R_4 = CO.C(CH_3)_3$	$CO.C_6H_5$	$CO.C_6H_5$	C_6H_5

lieferten theoretische Ausbeuten. Dagegen finden sich Depressionen bei:

R_1	H	H	H
R_2	C_6H_5	CH_3	C_6H_5
R_3	H	H	H
R_4	$CO.CH:CH.C_6H_5$	$CO.CH_3$	$CO.CH_3$
Y . . . . {	C_2H_5 : 91 Proz.	C_2H_5 : 75 Proz.	C_2H_5 : 71 Proz.
	C_6H_5 : 73 "	C_6H_5 : 40 "	C_6H_5 : 40 "

R_1	H	CH_3	C_6H_5
R_2	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
R_3	H	H	H
R_4	$CO.CH_3$	$CO.C_6H_5$	$CO.C_6H_5$
Y . . . . {	C_2H_5 : 60 Proz.	C_2H_5 : 44 Proz.	C_2H_5 : 18 Proz.
	C_6H_5 : 12 "	C_6H_5 : 41 "	C_6H_5 : 0 "

Keine Reaktion wurde erzielt u. a. bei:

$$(CH_3)_2C:CH.CO.CH_3, \quad (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5).CO.C_6H_5.$$

G. Bredig und P. F. Ripley[1]) studierten die Kinetik der Einführung von Säuren in den Diazoessigester besonders mit Hilfe von Neutralsalzen und zeigten, daß in den seinerzeit von Curtius entdeckten Reaktionen ein schönes Beispiel dafür vorliegt, wie die verschiedenen gleichzeitigen Reaktionsbahnen eines Körpers sich sowohl zeitlich als auch bezüglich der Ausbeuteverhältnisse mit Hilfe der chemischen Kinetik und Ionentheorie beeinflussen lassen. In der folgenden Arbeit ist weiteres Material zu dieser Spezialfrage enthalten.

W. Fränkel[2]) hat durch eine größere Anzahl von Meßversuchen die chemische Kinetik des Diazoessigesters auf-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4015. — [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 60, 202.

geklärt. Die früher von Th. Curtius beobachtete Reaktion, die zu Glykolsäure führt:

$$N_2CH.CO.O.C_2H_5 + H_2O = N_2 + HO.CH_2.CO.O.C_2H_5$$

läßt sich leicht meßbar verfolgen, sie ist eine sehr empfindliche Katalyse durch Wasserstoffion und kann sogar zur Bestimmung von kleinen Wasserstoffkonzentrationen benutzt werden. Sie verläuft nach der kinetischen Gleichung für Reaktionen erster Ordnung. Die Geschwindigkeit ist bei konstanter Temperatur der Wasserstoffkonzentration proportional. Bei schwachen Säuren bewirken gleichionige Neutralsalze — wie es die Ionentheorie verlangt — starke Verzögerung. Neutralsalze, wie Chloride, Sulfate und Nitrate, stören den regelmäßigen Verlauf und bewirken Nebenreaktionen, die in synthetisch interessanter und nach der Ionentheorie zu erwartenden Weise von der Anionkonzentration reguliert werden. Diese „Nebenreaktionen" laufen auf Veresterungen des Hydroxyls hinaus:

$$Cl-CH_2.CO.O.C_2H_5; \quad C_2H_5.O.CH_2.O.SO_2.O.CH_2.CO.O.C_2H_5;$$
$$NO_2-O.CH_2.CO.O.C_2H_5.$$

Alkohol übt einen verzögernden Einfluß auf die Reaktion aus, und zwar einen um so stärkeren, je schwächer die Säure ist, die die obige Curtiussche Zersetzung veranlaßt. In absolut alkoholischer Lösung üben bereits sehr geringe Mengen Wasser einen äußerst stark verzögernden Einfluß aus. Außer Beobachtungen über den Einfluß erhöhter Temperatur — 10° veranlassen etwa $2^1/_2$fachen Geschwindigkeitszuwachs — wurde noch beobachtet, daß Diazoessigester Quecksilber- und Kupferchlorid unter lebhafter Stickstoffentwickelung zu den entsprechenden Chlorüren reduziert.

Der früher meist vernachlässigte Einfluß des Lösungsmittels wird mehr und mehr auch bei chemischen Reaktionen beobachtet. J. B. Tingle und E. E. Gorsline[1]) erkannten einen solchen bei der Claisenschen Kondensation. Namentlich sind es Äther und tertiäre Basen, die, wie bei der Bildung von Grignards Reagens, den magnesiumorganischen Verbindungen, auch hier einen von den Forschern als „katalytisch" bezeichneten Einfluß ausüben. Es besteht zwischen der Claisenschen und der Grignardschen Reaktion ein vollständiger Parallelismus. Während die Kondensation des Camphers beispielsweise mit Oxalester leicht und scheinbar mit gleicher Geschwindigkeit sowohl in Ligroin- als in Ätherlösung eintritt, reagiert Phtalsäureester in Ligroin sehr schwer, in Äther leicht, auch wenn dieser nachträglich der Ligroinlösung zugesetzt wird.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 37, 483.

R. Wegscheider, der gemeinsam mit E. Frankl[1]) abnorme Reaktionen, insbesondere die Einwirkungen von Halogenalkylen auf Salze studiert hat, greift zur theoretischen Erklärung der eintretenden Säurebildung auf die Annahme einer kontinuierlichen Reihe von Zwischenformen vom Beginn der Einwirkung zwischen der zur Reaktion erforderlichen Zahl von Molekeln bis zur Vollendung der Reaktion zwischen diesen Molekeln zurück. Die Zwischenformen sind in der Regel von existenzfähigen chemischen Individuen verschieden. Aus der durch Formeln erläuterten Grundvorstellung, die auch das Eintreten der Bischoffschen „Ausweichreaktionen" versinnbildlicht, geht aber ohne Hinzufügung weiterer Annahmen noch nicht hervor, in welchen Fällen und in welchem Umfange abnorme Reaktionen auftreten müssen. Ob die „weiteren Annahmen" sterischer Natur sein müssen, läßt sich bei dem immer noch nicht präzisen Begriff der „sterischen Hinderungen" nicht prophezeien. Schöne Beispiele zu diesem letzteren Thema erblicken H. Kaufmann und W. Franck[2]) in der Reaktion der Resorcindimethylätherderivate:

$$
\begin{array}{ccc}
CH_3{-}O{-}C & & CH \\
R{-}C & & CH \\
CH_3{-}O{-}C & & CH
\end{array}
$$

So wird R = NO in alkalisch-alkoholischer Lösung von Zinkstaub nur schwer angegriffen, die Aminogruppe in R läßt sich nicht acetylieren, reagiert nicht mit Benzaldehyd, liefert nur äußerst langsam einen Thioharnstoff, und auch die Diazotierung geht sehr langsam vor sich. Das Diazoniumsulfat ist dann aber überaus beständig und kann aus siedendem Alkohol umkristallisiert werden, ja die wässerige Lösung verträgt sogar längeres Kochen. Rauchende Salpetersäure zersetzt das Diazoniumsalz nicht, sondern nitriert, und die Substitutionen der Kernwasserstoffe sind natürlich nicht verhindert.

Nach J. v. Braun[3]) spalten sich die aus Basen und Bromcyan entstehenden Additionsprodukte R_3N, BrCN in dialkyliertes Cyanamid, R'R''N.CN, und Bromalkyl, R'''Br. Die Richtung dieser Spaltung wird durch die relative Festigkeit vorgezeichnet, mit der die einzelnen Alkylreste am Stickstoff haften. Am lockersten sitzt Allyl, am festesten Phenyl. Im übrigen gilt vorläufig folgende Reihe:

Allyl-Benzyl-Methyl-Äthyl-Propyl-Isopropyl-Phenyl.

A. Darapsky[4]) stellt die Regel auf, daß nur solche Derivate des Semicarbazids in Abkömmlinge des Stickstoffwasser-

[1]) Monatsh. f. Chem. 28, 79. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4000. — [3]) Ibid., S. 3933; vgl. oben S. 189. — [4]) Ibid., S. 3033; vgl. O. Dimroth, ibid., S. 2376.

stoffs (Azimid) oder in diesen selbst mittels alkalischer Natriumhypochloridlösung übergeführt werden können, die sich zu Azocarbonamiden oxydieren lassen:

$$C_6H_5—NH—NH—CO—NH_2 \rightarrow C_6H_5—N{=}N—CO—NH_2$$

$$\rightarrow C_6H_5—N{=}N—NH_2 \rightarrow C_6H_5—N\left\langle\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_5—N\left\langle\begin{matrix}N\\||\\N\end{matrix}\right.$$

C. Bülow und R. Weidlich[1]) leiten aus Beobachtungen an Derivaten des p-Methylphenylhydrazonmesoxalsäuredimethylesters und anderer den Lehrsatz ab, daß sich Säurehydrazide aller Art mit Diacetbernsteinsäureester in essigsaurer Lösung zu Säureabkömmlingen vereinigen, in denen an Stelle der Hydroxylgruppe des Carboxyls der einwertige 1-N-Imido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäurediäthylester-Rest steht:

$$CH_3—C_6H_4—NH—N{=}\underset{CH_3O.CO}{\underset{|}{C}}—CO—NH—N\left\langle\begin{matrix}C(CH_3){=}C—CO.OC_2H_5\\ \quad\quad\quad\;|\\ C(CH_3){=}C—CO.OC_2H_5\end{matrix}\right.$$

Physikalische Eigenschaften.

Die Beobachtungen D. Vorländers[2]) über flüssige Kristalle, von denen wir schon oben (S. 126) gesprochen haben, ergaben folgende Mannigfaltigkeiten:

1. 2 kristallinisch feste Phasen.
2. 2 „ „ „ , 1 kristallinisch flüssige und 1 amorph flüssige.
3. 3 „ „ „ 1 „ „ „ 1 „ „
4. 3 „ „ „ 2 „ „ „ 1 „ „

Im allgemeinen sind Substanzen, die beim Schmelzen oder beim Erstarren den kristallinisch-flüssigen Zustand annehmen, unter den organischen Verbindungen weit verbreitet und finden sich besonders bei vielen Arten von Benzolderivaten, z. B. Carbonsäuren, Estern, Phenoläthern, Ketonen, Aminen, Azinen, Arylidenaminen, Azo- und Azoxyverbindungen. Der kristallinisch-flüssige Zustand ist abhängig von der chemischen Konstitution. Kristallinische Flüssigkeiten entstehen auch durch Mischung von Substanzen[3]), z. B. aus Anissäure und Anisalpropionsäure. Was den Einfluß der molekularen Gestalt auf den kristallinisch-flüssigen Zustand betrifft, läßt sich vorläufig nur sagen, daß eine „möglichst lineare Struktur" ihn hervorzurufen scheint. Aus

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4327. — [2]) Ibid., S. 1415, 1966, 1970, 4528. — [3]) Vgl. O. Lehmann, Ann. d. Phys. [4] 21, 181.

der linearen Gestalt ergibt sich die Parallelrichtung der Molekeln und damit die Anisotropie der Flüssigkeit. Daß die anisotropen Flüssigkeiten einheitliche Körper darstellen, ist noch nicht erwiesen. L. Rotinianz und T. Rotarsky[1]) halten sie für Gemenge und weisen dies speziell für das Anisolazoxyphenetol aus dem Erstarrungsdiagramm nach.

Das von A. Bogojawlensky und N. Winogradow[2]) beobachtete Verhalten von Schmelz- und Klärungskurven flüssiger Kristalle und der Mischungen: p-Azoxyphenetol mit p-Azophenetol, p-Azoxyanisol mit p-Azoanisol und p-Azophenetol mit p-Azoanisol führte zum Nachweis der Existenz der flüssigen Kristalle im labilen Zustande unterhalb des Schmelzpunktes der betreffenden Verbindung. Die „latenten" kristallinisch-flüssigen Modifikationen lassen sich nur durch Unterkühlung in zugeschmolzenen Glasröhrchen beobachten[3]).

Um eine „schraubenförmige Einwickelung" kristallinischer Körper zu erhalten, muß man nach F. Wallérant[4]) einen optisch-aktiven Körper zusetzen. So liefert Rechtsweinsäure rechts-, Linksweinsäure linksdrehende Einwickelung beim Kristallisieren von Malonamid, Glykolsäure, Resorcin oder Hydrochinon. Aber nicht immer erfolgt die Einwickelung im gleichen Sinne wie die Aktivität der zugefügten Substanz. Sämtliche schraubenförmig eingewickelte Kristalle sind unbeständig, indem sie sich nach einiger Zeit oder bei gelindem Erhitzen infolge Ausschwitzens eines Teiles des gelösten Körpers in Gestalt winziger Kristalle trüben. In letzter Instanz ist die schraubenförmige Einwickelung der netzförmigen gleichwertig und präsentiert sich als dritte Art von anisotropen Bauwerken neben den Kristallkörpern und den anisotropen Tropfen Lehmanns.

Indem D. E. Tsakalotos[5]) aus den Schmelzpunkten und der Anzahl der Kohlenstoffatome der Homologen des Methans eine Kurve konstruierte, zeigte er, daß diese von C_9H_{20} bis $C_{15}H_{32}$ eine Zickzacklinie bildet und erst von da an bis zu $C_{60}H_{122}$ Regelmäßigkeit aufweist. In diesem letzten Teil der Kurve lassen sich die Schmelzpunkte nach einer empirischen Formel berechnen. Die errechneten Werte stimmen mit Ausnahme der von $C_{35}H_{72}$ mit den in der Literatur vorhandenen überein. Die auftretenden Anomalien will G. Hinrichs[6]) als Erscheinungen der molekularen Mechanik erklären.

F. Krafft[7]) hat die aus Braunkohle erhältlichen höheren Normalparaffine im Vakuum des Kathodenlichts der frak-

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38, 782. — [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 60, 433. — [3]) Vgl. O. Lehmann, Ann. d. Phys. [4] 21, 189. — [4]) Compt. rend. 143, 1169; Bull. soc. franç. Minéral. 30, 43. — [5]) Compt. rend. 143, 1235. — [6]) Ibid. 144, 431. — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4779.

tionierten Destillation unterworfen, wobei sich etwa 35 Homologe der Formel C_nH_{2n+2} ergaben. Die Siede- und Schmelzpunkte, sowie spez. Gewichte bewegen sich für C_{19} bis C_{36} in den Grenzen:

Siedepunkt bei 0 mm	$C_{19}H_{40}$ 109°;	$C_{36}H_{74}$ etwa 230°
Schmelzpunkt	„ 32°;	„ 76°
Spez. Gewicht	$C_{20}H_{42}$ 0,775;	„ 0,7819

Optisches Material ist vielfach geschaffen und besprochen worden. So hat I. Traube[1]) sich über Valenz, Lichtbrechung und Volumen geäußert. Eine große Tabelle zeigt folgendes Grenzgesetz: In den organischen Verbindungen, bestehend aus Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff, stehen die Atomrefraktionen in einfachen multiplen Verhältnissen. Sie entsprechen annähernd den Wertigkeiten, also 1:2:3:4:5. Traube betrachtet die Valenzfrage wesentlich als eine Volumfrage. Er leitet aus seinen Arbeiten drei Raumbegriffe ab: 1. das molekulare Kovolumen, d. h. der mit freiem Äther erfüllte Raum, in dem die fortschreitende Bewegung der Moleküle stattfindet — $v-b$ in der van der Waalsschen Gleichung; 2. die Außenräume der Atome, das sind die Räume, die die Atome in der Molekel einnehmen, vermehrt um die Hülle von gebundenem Äther (Clausius) — Größe „b" van der Waals'; 3. die Innenräume der Atome (Kernvolumina). Indem er nunmehr durch den Ausdruck „Valon", der ein einzelnes oder eine gewisse Summe von Elektronen bedeutet, die Beziehungen zur modernen Auffassung der Atome herstellt, kommt er zu Umformungen des obigen Satzes, die wir hier nicht alle wiedergeben können. Seiner Ansicht nach gibt es individualisierte Valonen und Elektronen am Atom überhaupt nicht, sondern nur einen gleichmäßig mit Äther erfüllten Valonenraum. Die Individualisierung findet erst nach der Lostrennung vom Atom statt. Auch über assoziierte Stoffe hat sich Traube geäußert. Er hält sie für Verbindungen, die unter einem größeren inneren Drucke stehen als die normalen Stoffe.

J. W. Brühl[2]) faßt das Gesamtresultat seiner neuen Untersuchungen folgendermaßen zusammen: Die ungesättigten Atome und Atomgruppen beeinflussen die Molrefraktion und -dispersion der Körper nicht lediglich nach Maßgabe ihres strukturschematischen Sättigungsgrades, wie man dies früher angenommen hatte, sondern auch entsprechend ihrer relativen Stellung in der Molekel. Besonders groß ist hier der Einfluß konjugierter ungesättigter Atomgruppen, wie dies A. Haller für die optische Drehung gewisser Campherverbindungen, W. Perkin für die magnetische Rotation[3]) nachgewiesen hat. Neuerdings[4]) noch hat

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 130, 723, 734. — [2]) Ibid., S. 878, 1153. — [3]) Journ. Chem. Soc. 89, 849. — [4]) Ibid. 91, 806.

der Genannte das Hexatriën mit dem Benzol verglichen:

$$\begin{matrix} CH_2{=}CH{-}CH & & CH{=}CH{-}CH \\ \| & & | \quad\quad \| \\ CH_2{=}CH{-}CH & & CH{=}CH{-}CH \end{matrix}$$

Die Differenz der magnetischen Rotation beträgt bei diesem Körper ebenso wie bei Hexan-Hexamethylen annähernd 5,6. Die Differenzen der Refraktionswerte gehen aber nicht mit denen der magnetischen Rotation parallel.

Auf Grund seiner Arbeiten über die Additionsgleichgewichte des Äthylens kommt J. Sand[1]) zu dem Ergebnis, daß eine energetische Chemie der einfachen organischen Verbindungen sich entwickeln läßt. Bisher sind nur die Wärmetönungen, also die Änderungen der Gesamtenergie bei den studierten Additionsreaktionen bekannt gewesen; auf Grund von physiko-chemischen, speziell elektrochemischen Messungen in wässerigen Lösungen, die Mercuro- und Mercuriverbindungen enthalten, können auch die Änderungen der freien Energie der Berechnung zugänglich gemacht werden.

P. Walden[2]) hat für die uns hier interessierenden binären Elektrolyte $(C_2H_5)_4NJ$ und $(C_3H_7)_4NJ$ (ebenso für KJ) nachgewiesen, daß in nichtwässerigen Lösungsmitteln (Nitrile, Alkohole, Nitromethan) die von einer elektrolytisch vollständig dissoziierten Molekel erzeugte Volumkontraktion („Elektrostriktion") unabhängig ist von der Natur des Salzes und des Lösungsmittels und im Mittel 13—14 ccm beträgt.

Bei der Bestimmung der Affinitätskonstanten amphoterer Elektrolyte (Aminosäuren) fand J. Walker[3]) den „stereochemischen" Einfluß der ortho-Stellen wiederum insofern bestätigt, als nur die in ortho betätigten Substitutionen die Konstanten stark beeinflußten.

Wie im Vorjahre sind auch in der abgelaufenen Berichtsperiode die Fragen über Körperfarbe und über Fluoreszenz lebhaft diskutiert worden.

H. Ley[4]) gab in einem zusammenfassenden Artikel die Ansichten anderer Forscher und seine eigenen an. Chromophore enthalten durchweg Doppelbindungen oder mehrfache Bindungen. Diese Lücken in der Molekel sind der Sitz der selektiven Absorption.

J. Schmidt[5]) zeigte an der folgenden Reihe von Fluorenonabkömmlingen die schon früher am Phenanthrenchinondioxim[6]) beobachtete Erscheinung der stufenweisen Aufhellung der Farbe durch die Substituenten:

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 60, 251. — [2]) Ibid., S. 97. — [3]) Ibid. 57, 557—610. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 1303. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4257. — [6]) Ibid., S. 2454; vgl. A. Hantzsch und W. H. Glover, ibid., S. 4344.

$\begin{matrix} C_6H_4 \\ \vert \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!CO$	$>C{=}N{-}OH$	$>C{=}N{-}O{-}Na$
$\begin{matrix} C_6H_4 \\ \vert \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!C{=}N{-}O{-}CH_3$	$>C{=}N{-}O{-}CO{-}CH_3$	blaßgelb
rötlichgelb	$>C{=}N{-}O{-}CO{-}C_6H_5$	
	hellgelb	

Beim **Phenanthrenchinon**[1]) äußert sich sehr bemerkenswert der Einfluß des in den Kernen vorhandenen **Broms**:

$\begin{matrix} C_6H_4{-}CO \\ \vert \quad\ \vert \\ C_6H_4{-}CO \end{matrix}$	$\begin{matrix} {-}C{=}N{-}OH \\ \vert \\ {-}C{=}N{-}OH \end{matrix}$	$\begin{matrix} {-}C{=}N{-}O{-}CO{-}CH_3 \\ \vert \\ {-}C{=}N{-}O{-}CO{-}CH_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} {-}C{=}N \\ \vert \\ {-}C{=}N \end{matrix}\!>\!O$
rötlichbraun	gelb	farblos	farblos
$\begin{matrix} Br{-}C_6H_3{-}CO \\ \vert \\ Br{-}C_6H_3{-}CO \end{matrix}$	$\begin{matrix} {-}C{=}N{-}OH \\ \vert \\ {-}C{=}N{-}OH \end{matrix}$	$\begin{matrix} {-}C{=}N{-}O{-}CO{-}CH_3 \\ \vert \\ {-}C{=}N{-}O{-}CO{-}CH_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} {-}C{=}N \\ \vert \\ {-}C{=}N \end{matrix}\!>\!O$
feurig ziegelrot	hell ockergelb	leuchtend gelb	farblos

Ein interessantes Problem studierte H. **Wieland**[2]). Das an und für sich farblose **Tetratolylhydrazin** gibt mit einem Mol Säure **violette** Salze, was etwa durch folgende Formelbilder plausibel gemacht werden kann:

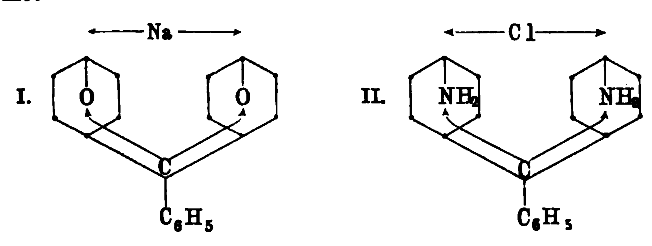
CH_3 — — CH_3
N—N + HCl
CH_3 — — CH_3

= CH_3 — — CH_3
Cl
N—N — H
CH_3 —

A. v. **Baeyer**[3]) faßt seine Resultate und Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen Farbe und chemischer Konstitution bei den **singulären**[4]) Abkömmlingen des **Triphenylcarbinols** dahin zusammen, daß die **Lactongruppe** in den **Phtaleïnen** ganz ohne Einfluß auf die Färbung ist. Alle **Carbinole** sind farblos, Färbung tritt nur ein bei Wasserabspaltung in der Molekel. Hierzu sind nur die paraständigen Atomgruppen fähig. Aus dem **p-Oxytriphenylcarbinol** entsteht das orangefarbene **Fuchson**, aus dem **p-Aminotriphenylcarbinolchlorhydrat** das ebenso gefärbte **Fuchsonimoniumchlorid**. Die **singulären** Disubstitutionsprodukte verhalten sich in der Sauerstoff- und Stickstoffreihe ver-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4560. — [2]) Ibid., S. 4260. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 354, 161. — [4]) Siehe oben S. 125.

schieden. Soll das charakteristische, ein scharf abgegrenztes schmales Band enthaltende Spektrum entstehen, müssen mindestens zwei Oxy- oder Aminogruppen in p-Stellung stehen. Die typischen Substanzen sind daher: Benzaurinnatrium (I) und Döbners Violett (II) einerseits und Aurinnatrium und p-Fuchsin andererseits. Die ersten beiden Körper erscheinen in Baeyers Formulierung ähnlich, wie Baly in seiner Isorropesis[1]) annimmt:



Das „Hin- und Herpendeln" des Na- oder Cl-Ions macht nach der elektrolytischen Dissoziationstheorie keine Schwierigkeiten. Beim Aurinnatrium und p-Fuchsin findet die Oszillation in drei Benzolkernen statt. — Über die Frage nach der Konstitution der Phtaleïnsalze vgl. Kapitel „Teer- und Farbenchemie".

Auf die neueren Publikationen von H. Kauffmann und insbesondere seine Kontroverse mit A. Hantzsch brauchen wir in diesem Jahre[2]) nicht einzugehen, da eine völlige Klarlegung der Beziehungen zwischen der Fluorescenz und der chemischen Konstitution noch aussteht. — Über eine auf den Gegenstand bezügliche Arbeit von R. Meyer und J. Stark ist in dem Kapitel „Physikalische Chemie" berichtet.

Kohlenwasserstoffe.

Über das Methangleichgewicht liegen genaue Bestimmungen von M. Mayer und V. Altmayer[3]) vor, aus denen hervorgeht, daß bei 250° die Methanbildung aus den Elementen bis fast ans Ende der Gleichung verläuft, daß bei 850° aber nur noch 1,5 Proz. CH_4 beständig sind. Als Katalysatoren dienten Nickel und Kobalt.

H. v. Wartenberg[4]) hat gezeigt, daß entgegen der Ansicht Sands[5]) schon das Nernstsche Wärmetheorem gestattet, auf Grund der vorliegenden thermochemischen Daten den Verlauf der einfacheren Reaktionen zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Kohlen-

---

[1]) Dieses Jahrb. XVI, S. 128 (1906). — [2]) Vgl. ibid., S. 207. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2134; vgl. Zeitschr. f. Elektrochem. 1907, S 65. — [4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 61, 366. — [5]) Ibid. 60, 237.

wasserstoffen a priori zu berechnen. Er führte aus, daß Methan bei gewöhnlicher Temperatur der stabilste Kohlenwasserstoff ist; setzt man in jedem Falle spezifische Katalysatoren voraus, also Ausschluß von Reaktionshemmungen, so folgen aus dem Nernstschen Theorem folgende Veränderungen: Äthylen zersetzt sich bei hoher Temperatur zum großen Teil in Acetylen (bei 900° ist der Dissoziationsgrad etwa 0,5); Methan bildet bei Rotglut gleichfalls Acetylen, aber in geringerem Grade (bei 1000° ist die Gleichgewichtskonstante:

$$2\,CH_4 \rightleftarrows C_2H_2 + 3\,H_2$$

von links nach rechts) 6,4; Äthylen muß mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur praktisch vollständig in Äthan übergehen; die Reaktion:

$$C_2H_4 \rightleftarrows CH_4 + C$$

muß bei allen Temperaturen stets von links nach rechts verlaufen, die Dissoziation von Methan in Kohlen- und Wasserstoff:

$$CH_4 \rightleftarrows C + 2\,H_2$$

erreicht bei 500° beträchtliche Beträge. Dies stimmt qualitativ mit den experimentellen Resultaten von Mayer und Altmayer (s. o.) überein. Die quantitativen Differenzen erklären sich vielleicht daraus, daß der Wert q (Bildungswärme) nicht genau genug bekannt ist.

W. H. Bragg und W. T. Cooke[1]) befreiten Methan durch mehrmalige Kondensation in flüssiger Luft von Wasserstoff und bestimmten die Ionisierungskurve, indem sie die Absorption der x-Strahlen von Radium in Luft und Methan verglichen. Im Kohlenwasserstoff haben die α-Teilchen einen größeren Wirkungsbereich, in ihm werden die schnelleren α-Teilchen relativ weniger gehemmt als die langsamen (im Vergleich mit Luft). Die vier Stufen der Ionisierungskurve, die den einzelnen Zerfallsprodukten entsprechen, sind in Methan ausgeprägter als in Luft. Die Gesamtionisation in Methan ist 1,165 mal größer als in Luft.

Die physikalischen Eigenschaften des flüssigen und festen Acetylens hat D. McIntosh[2]) genauer studiert. Die Dampfdrucke wurden zwischen den Grenzen —92,5° (304 mm) und 36,5° (61,6 Atm.) gemessen. Der Schmelzpunkt liegt bei —81,5° ($b = 895$ mm); der Sublimationspunkt bei —83,6° (760 mm). Die kritische Temperatur liegt bei 36,5°, der kritische Druck beträgt 61,6 Atm., das kritische Volumen 83 ccm. Die zwischen dem nach Kopp berechneten (33) und dem gefundenen Molekularvolumen (42,1) bestehende Differenz soll durch die Annahme der „Formel“ $C = CH_2$ aus-

[1]) Phil. Mag. 14, 425. — [2]) Journ. physic. Chem. 11, 306.

geglichen werden. Flüssiges Acetylen ist ein nicht leitendes und nicht ionisierendes Lösungsmittel. Mit Alkohol, Äther und Aceton bildet es gut charakterisierte kristallinische Additionsprodukte.

Nach L. M. Losanitsch[1]) besitzt kondensiertes Acetylen die Eigenschaft, eine Emanation abzugeben, die Kaliumjodid unter Jodabscheidung oxydiert und auf die photographische Platte durch mehrere Aluminium- oder Goldblättchen eine reduzierende (entwickelnde) Wirkung ausübt. Es handelt sich hierbei um absorbierten labil gebundenen Sauerstoff.

Das Petroleum von Borneo besteht nach H. O. Jones und H. A. Wootton[2]) zu etwa gleichen Teilen aus Paraffinen, hydroaromatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. 6—7 Proz. des Öles sind Naphtalin und Homologe. Die minder flüchtigen Fraktionen sind optisch linksdrehend, während amerikanische und russische Öle gewöhnlich rechts drehen.

Das Methylencyklohexan (I) haben Al. Faworsky und J. Borgmann[3]) aus Cyklohexylcarbinol mittels des Jodids (II)

```
                /CH2—CH2                           /CH2—CH2
I.   CH2=C          >CH2      II.  J.CH2—CH           >CH2
                \CH2—CH2                           \CH2—CH2

                   /CH2—CH2                         //CH—CH2
III. HO.CH2—C           >CH2      IV.  CH3—C            >CH2
             HO/ \CH2—CH2                          \CH2—CH2
```

und alkoholischen Kalis dargestellt: Siedep. 102—103° ($b = 760$ mm), spez. Gew. 0,8184 ($^0_0$). Der Körper addiert zwei Bromatome, gibt ein Chlornitrosit, wird durch Kaliumpermanganat in das Glykol (III) übergeführt und kann auf dem üblichen Wege in das isomere Methylcyklohexen (IV), Siedep. 110—111°, verwandelt werden. Aus I und IV scheinen die früher von Wallach und von Zelinsky und Gutt beschriebenen sog. Methylencyklohexane bestanden zu haben.

Aus der eifrigen Fortsetzung der Arbeiten Wallachs und seiner Schüler über die Terpene interessiert uns hier die Synthese eines mit dem β-Pinen verwandten Kohlenwasserstoffs aus Nopinon[4]):

```
CH2——CH——CO                CH2——CH——C=CH2
 |     |     |               |     |     |
 | CH3—C—CH3 |      —>       | CH3—C—CH3 |
 |     |     |               |     |     |
CH2——CH——CH2                CH2——CH——CH2
```

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4656. — [2]) Journ. Chem. Soc. 91, 1146. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4863. — [4]) Liebigs Ann. d. Chem. 356, 227; 357, 49.

Der Kohlenwasserstoff destillierte bei 158°, war rechtsdrehend, besaß ausgesprochenen Terpentingeruch und erwies sich auch nach Dichte und Molekularrefraktion als bicyklisches System mit einer Äthylenbindung. Noch von zwei anderen Forschern wurde die Kenntnis der den Terpenen zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe gefördert.

W. Semmler[1]) wandelte das Sabinen (I) in Dihydroterpinen = Carvomenthen (II) um:

```
            I.                                        II.
        CH—CH₂
       /  \   \                                 //CH — CH₂\
CH₂=C       C—CH(CH₃)₂               CH₃—C                 CH—CH(CH₃)₂
       \     /                                   \CH₂—CH₂/
      CH₂—CH₂
```

Er fand, daß das Sabinen der Hauptbestandteil des rechtsdrehenden Pileaöls ist. Er erkannte ferner[2]), daß das im Vorlauf des ostindischen Sandelholzöles sich findende Santen ein in naher Beziehung zur Campherreihe stehender bicyklischer einfach ungesättigter Kohlenwasserstoff ist, dessen Beziehungen zur Teresantalsäure und dessen Spaltungsreaktionen am besten die Formel III gerecht wird:

```
            CH₂——CH₂                             CH₂——CH₂
           /        \                           /        \
III. CH₃—C—C(CH₃)═C              IV. CH₃—C—CO-CH₃CO
           \        /                           \        /
            CH₂——CH₂                             CH₂——CH₂

          CH₂————————CH₂                      CH₂————CH₂
         /              \                    /          \
V.  CH₃—C—CH(OH)—CH₂—CH            VI.  HC—CH₂—CH₂—C—CH₃
         \              /                    \          /
          CH₂————————CH₂                      CH₂————CH₂
```

Das aus Santen durch Oxydation mit Ozon gewonnene Diketon (IV[3]) ließ sich durch Natriumäthylat zu einer ungesättigten Bicyklooctanonverbindung kondensieren, durch Reduktion aber in einen gesättigten Alkohol verwandeln, der schließlich das Methylbicyklo[2.2.2]octan (VI) lieferte. Die Körper V und VI enthalten ein offenbar räumlich sehr begünstigtes System[4]). Volumgewicht und Siedepunkt liegen höher als die der analogen Verbindungen der übrigen bisher bekannten bicyklischen Systeme. Nach O. Aschan findet sich Santen auch im sibirischen Fichtennadelöl[5]).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2959. — [2]) Ibid., S. 4591. — [3]) Ibid., S. 4844. — [4]) Vgl. oben S. 188. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4919.

Von den Synthesen W. H. Perkins erwähnen wir die gemeinsam mit G. Tattersall[1]) durchgeführte des Carvestrens aus m-Hydroxybenzoësäure:

```
 CH—C—OH                     CH₂—C—CH₃
 //    \\                    /     \\
CH      CH      —→        CH₂      CH
 \      /                    \     /
 CH=C—CO.OH                  CH₂—CH—C(CH₃)=CH₂
```

Die Methylgruppen wurden mittels Magnesiummethyljodid eingeführt. Die Zwischenprodukte können wir nicht alle aufführen.

Methylmagnesiumjodid spielte gleichfalls die vermittelnde Rolle bei der Synthese des Terpins aus Cyklohexanon-4-carbonsäureester, die F. W. Kay und W. H. Perkin[2]) durchführten:

```
  CH₂—CH₂                     HO\  /CH₂—CH₂        /CH₃
 /       \                       C          >CH—C—OH
CO        CH—CO.OR   —→      CH₃/ \ CH₂—CH₂        \CH₃
 \       /
  CH₂—CH₂
```

Auch auf dem Gebiete der Sesquiterpene wird nun Licht verbreitet. F. W. Semmler[3]) hat die Santalolgruppe in Angriff genommen, sowie sich mit dem Cedren beschäftigt. Während in der ersteren Gruppe Naphtalingebilde mit längeren Seitenketten vorhanden zu sein scheinen (I), liegt im Cedren noch ein weiterer Ring vor, so daß also unter den Sesquiterpenen voraussichtlich auch die hydrierten Repräsentanten der Anthracen- oder Phenanthrenskelette auftauchen werden:

```
      CH₂ CH₂
     /  \/  \
    CH₂ CH  CH—CH=CH—CH₂—CH₂—CH₂—OH
I.  |   |   |
    CH₂ CH  CH₂
     \  /\  /
      CH₂ CH₂
```

Bicyklo-Santalol

```
      CH₂ CH₂
     /  \/  \
    CH₂ CH  CH₂
II. |   |   |   .
    CH₂ C   CH₂
     \  /\\ /
      CH₂ CH
```

Nor-Bicyklo-Eksantalan

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 91, 480. — [2]) Ibid., S. 372. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1120, 1124, 3321, 3521.

Zu der anhaltend das Interesse fesselnden Frage nach der Natur des Triphenylmethyls und seiner Derivate ist wieder von verschiedenen Seiten neues Material beigebracht worden. A. v. Baeyer hält bekanntlich die gefärbten Derivate des Triphenylcarbinols, in denen die Hydroxylgruppe durch negative Reste ersetzt ist, für Carboniumverbindungen, so daß nicht eine „chinoide Umlagerung“ als Ursache der Färbung anzunehmen ist. Gegenüber neueren Versuchen und Deutungen Gombergs[1]) stellte er[2]) fest, daß das Bromid des Trichlortriphenylcarbinols nur Brom, das Chlorid des Tribromtriphenylcarbinols nur Chlor bei der Rückverwandlung in das betreffende Carbinol abgibt:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} R-C_6H_4 \\ R-C_6H_4 \\ R-C_6H_4 \end{matrix} \!> C \sim\!\sim Cl\ (Br) \longrightarrow \begin{matrix} R-C_6H_4 \\ R-C_6H_4 \\ R-C_6H_4 \end{matrix} \!> C \sim\!\sim OH.$$

Es kann sich also nicht um Konstitutionen des Typus II handeln:

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} R-C_6H_4 \\ R-C_6H_4 \end{matrix} \!> C = C_6H_4 < \begin{matrix} Cl \\ Br \end{matrix}$$

da solche neben Chlor doch auch Brom abgeben müßten.

Der Glaube an das „Triphenylmethylion“ ist gewiß gerechtfertigt. Die Auffassung Gombergs aber über die Rolle dieses Ions[3]) ist nicht als das letzte Wort in dieser Frage anzusehen. Gomberg nimmt an, daß sämtliche Reaktionen des Triphenylmethyls verständlich werden durch folgende Hypothesen: 1. Tautomerisation des festen Triphenylmethyls zu einer chinoiden Verbindung mit der von Jacobson vorgeschlagenen Formel[4]); 2. wenigstens teilweise Dissoziation dieser Verbindung in die positiven und negativen Ionen, und zwar in allen Solventien (?); 3. Übergang dieser Ionen ineinander durch Tautomerisation:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!> C < \begin{matrix} C_6H_5 \\ \searrow \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!> C = C_6H_4 < \begin{matrix} H \\ C(C_6H_5)_3 \end{matrix}$$

$$\rightleftarrows \left[(C_6H_5)_2C = C_6H_4 < \begin{matrix} H \\ \searrow \end{matrix}\right]^{+}_{\text{Chinoid}} \qquad [(C_6H_5)_3C \rightarrow]^{-}\ \text{Benzoid.}$$

Die beiden isomeren Magnesiumverbindungen faßt J. Schmidlin[5]) gleichfalls als „Chinoid—benzoid“ auf:

$$\alpha.\quad (C_6H_5)_2C = C_6H_4 < \begin{matrix} H \\ Mg-Cl \end{matrix} \qquad \beta.\quad (C_6H_5)_3C-Mg-Cl.$$

Während die β-Form beim Zersetzen mit Säure reines Triphenylmethan liefert, entsteht aus der α-Verbindung daneben

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1847; vgl. F. Kehrmann und F. Wentzel, ibid., S. 2755. — [2]) Ibid., S. 3083. — [3]) Ibid., S. 1883. — [4]) Dieses Jahrb. XIV, S. 208 (1904). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2319; vgl. dieses Jahrb. XVI, S. 214 (1906).

Triphenylmethyl; durch Einwirkung von Triphenylchlormethan entsteht aber Triphenylmethyl aus beiden Magnesiumverbindungen.

Aus den Arbeiten von A. E. Tschitschibabin[1]) sei folgendes angeführt: Eigene Versuche bringen diesen Forscher zu der gleichen Auffassung, wie sie oben von Baeyer angegeben wurde, und er verwirft mithin die chinoide Formulierung. Auch gegenüber Schmidlin tritt er auf und kann keinen Unterschied in der „α"- und „β"-Magnesiumverbindung nachweisen. Er ist durch genaueres Studium des Pentaphenyläthans dazu gekommen, diesen Kohlenwasserstoff als gar nicht so unähnlich dem „Triphenylmethyl" oder, wie er es auffaßt, dem Hexaphenyläthan anzusehen. Bei etwas erhöhter Temperatur erleidet eben Pentaphenyläthan jene Zersetzungen, die man beim Hexaphenyläthan schon bei Zimmertemperatur antrifft. Dem „Triphenylmethyl" alias Hexaphenyläthan steht wegen seiner geringen Beständigkeit und des Verhaltens zum Luftsauerstoff auch das neu dargestellte Bisdiphenylmethylbiphenyl (I) der para-Reihe:

I. $(C_6H_5)_2CH—C_6H_4—C_6H_4—CH(C_6H_5)_2$
II. $(C_6H_5)_2CCl—C_6H_4—C_6H_4—CCl(C_6H_5)_2$

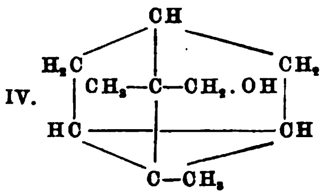
sehr nahe. Auch das Chlorid (II) ähnelt dem des Triphenylcarbinols, indem es z. B. gefärbte Doppelverbindungen mit Haloidsalzen einiger Metalle liefert, die aber nicht wie beim Triphenylmethan orange sind, sondern in ihren Farben sehr den Fuchsinlösungen gleichen.

Sauerstoffverbindungen.

Aus dem ätherischen Öl der Myrte haben F. W. Semmler und K. Bartelt[2]) einen primären Alkohol, das Myrtenol (I), rein dargestellt und seine Konstitution durch die Beziehung zum Pinen (II) aufgeklärt. Das Pinen ist stark rechtsdrehend, ebenso die aus ihm erhaltene Pinsäure (III):

```
        CH                  CH                  CH
       / | \               / | \               / | \
   H2C   |   CH2       H2C   |   CH2       H2C   |   CH2
I.  | C(CH3)2 |    II.  | C(CH3)2 |   III.  | C(CH3)2 |
    |/        |         |/        |         |/        |
   HC ── C ══ CH       HC ── C ══ CH       HC        CO.OH
         |                   |               \
       CH2.OH               CH3              CO.OH
```

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 367, 1810, 3056, 3965. — [2]) Ibid., S. 1363.



Eine neue tricyklische Reihe[1]) liegt in den Derivaten des Teresantalols (IV) vor, die sich ebenso wie die des tricyklischen α-Santalols im ostindischen Sandelholzöl finden. Der Alkohol IV, der sich durch ganz außerordentliche Sublimationsfähigkeit auszeichnet, wurde von den oben genannten Forschern[2]) aus dem Methylester der Teresantalsäure dargestellt. Letztere ist (teilweise verestert) zu etwa 0,5 Proz. im Sandelholzöl vorhanden.

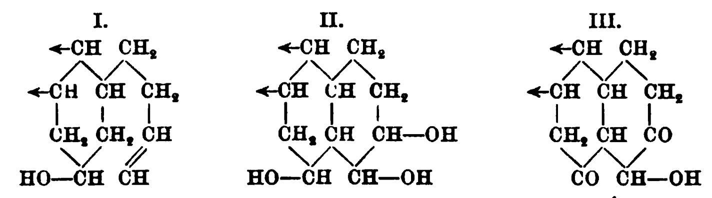
In der Chemie des Chlorophylls spielt eine bedeutende Rolle der von R. Willstätter und F. Hocheder[3]) dargestellte Alkohol $C_{20}H_{40}O$, das Phytol. Es ist das Produkt der Einwirkung von Alkalien auf Chlorophyll, wobei unter Verseifung der Alkohol entsteht, während das Magnesium[4]) in dem Rest der Chlorophyllmolekel bleibt. Säuren eliminieren das Magnesium, wobei der Rest der Molekel noch Estercharakter behält. Das Phytol ist ein farbloses Öl, das unter 0,3 mm Druck bei 145° siedet. Es bildet schwierig Verbindungen und die erhaltenen kristallisieren auch schwierig. Schöne Kristalle stellen die Urethane dar, schmelzen aber niedrig und sind wachsartig. Charakteristisch ist das in Äther und Petroläther leicht lösliche Natriumderivat. Das Phytol ist nach der Esterifikationsgeschwindigkeit ein primärer Alkohol. Es ist ungesättigt und gehört der Reihe der Oleïnalkohole an. Das Kohlenstoffskelett ist verzweigt. Wir erwähnen hier gleich noch, daß die genannten Forscher sich auch mit den stickstoffhaltigen Naturprodukten beschäftigt haben, daß sie Phaeophytin mit Phylloxanthin und Chlorophyllen verglichen und ersteres als Ester erkannt haben.

Den gelben Begleitern des Chlorophylls haben R. Willstätter und W. Mieg[5]) ihre Aufmerksamkeit zugewendet und speziell das Carotin, $C_{40}H_{56}$, und das indifferente Xanthophyll, $C_{40}H_{56}O_2$, untersucht. Spektren des Phyllotaonins und des Allophyllotaonins haben T. Kozniewski und L. Marchlewski[6]) veröffentlicht.

Die Chemie der Cholesterine rückt nun auch immer mehr aus dem Dunkel heraus. A. Windaus[7]) hat aus dem Rohphyto-

[1]) S. oben, S. 209. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3101. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 354, 205. — [4]) Dieses Jahrb. XVI, S. 236 (1906). — [5]) Liebigs Ann. d. Chem. 355, 1. — [6]) Ibid., S. 216. — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 257, 2627, 3685.

sterin der Calabarbohne neben Stigmasterin ($C_{30}H_{50}O$ oder $C_{30}H_{48}O$), ein Phytosterin ($C_{27}H_{46}O$ oder $C_{27}H_{44}O$) vom Schmelzpunkt 136—137° isoliert. Die vergleichende Charakteristik läßt sich folgendermaßen wiedergeben: Cholesterin liefert sowohl beim Kochen mit fertigem Natriumamylat als auch mit Natrium und Amylalkohol denselben Körper, das α-Cholestanolcyklocholesterin; Phytosterin liefert dagegen mit den genannten Reagenzien zwei ganz verschiedenartige ungesättigte Produkte, die andeuten, daß im Phytosterin zwei Doppelbindungen vorliegen. Das α-Cholestanol ist nicht identisch mit dem Koprosterin, das bei der Darmfäulnis aus dem Cholesterin entstehen soll. Daß die 27 Kohlenstoffatome des Cholesterins (I) sehr fest zusammenhalten, hat sich auch bei den Oxydationsreaktionen gezeigt: Alkalisches Permanganat liefert ein Triol (II) $C_{27}H_{46}O_3$, aus dem Chromsäure den Körper III, $C_{27}H_{42}O_3$, erzeugt:



Der letztere entsteht auch direkt aus Cholesterin mittels Chromsäure, Permangansäure, Salpetersäure, während rauchende Salpetersäure das Cholesterin in ein Nitrocholesterin verwandelt. F. M. Jäger[1]) hat die Ester der fetten Säuren mit den Phytosterinen des Calabarfettes studiert und mit denen des Cholesterins verglichen. Dabei wurden Produkte beobachtet, die in drei beständigen flüssigen Phasen auftraten.

Aus den immer deutlicher zutage tretenden nahen Beziehungen der Cholesterinkörper zu der Gruppe der Terpene leitete J. Mauthner[2]) für das Cholesten die Möglichkeit ab, es einer ähnlichen Umlagerung wie Pinen ⟶ Camphen zu unterwerfen. In der Tat erhielt er durch Addition und Wiederabspaltung von Chlorwasserstoff ein Isomeres, das Pseudocholesten, dessen Dibromid ebenso wie das des Cholestens Mutarotation zeigt. Ohne die Anwendung der stereochemischen Grundgesetze wird also die Cholesterinchemie ebensowenig wie die Terpenchemie definitiv aufgeklärt werden können.

Ein sehr umfassendes, für den Systematiker aber noch recht unerquickliches Kapitel ist das der Cellulose.

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 26, 311. — [2]) Monatsh. f. Chem. 28, 1113.

C. G. Schwalbe[1]) hat verschiedene Celluloseearten auf ihr Reduktionsvermögen gegenüber der Fehlingschen Lösung untersucht, ferner das „Hydratwasser" der Hydrocellulosen durch Erhitzen in Toluol bestimmt. Er gibt für die Celluloseabkömmlinge folgende Einteilung:

1. Cellulose und Hydrate: Kein oder geringes Reduktionsvermögen, minimales Anfärben durch basische Farbstoffe;

2. Hydrocellulosen und eventuelle Hydrate: deutliches Reduktionsvermögen, minimales Anfärben;

3. Oxycellulosen und eventuelle Hydrate: starkes Reduktionsvermögen, starkes Anfärben durch basische Farbstoffe.

Zur ersten Klasse gehören mercerisierte Baumwolle, Pauly- und Viscoseseide, zur dritten Klasse Chardonnetseide.

Nach H. Wichelhaus und W. Vieweg[2]) scheint das Mercerisieren der Baumwolle durch Alkali in der Entfernung der Oberhaut der Cuticula zu bestehen. Bei der Esterbildung mit Salpetersäure und Benzoësäure treten deutliche chemische Unterschiede zwischen natürlicher und mercerisierter Cellulose hervor. W. Vieweg[3]) vergleicht die Cellulose mit der Polykieselsäure. Die Cellulosemolekel wird durch die sauren Hydroxylgruppen zusammengehalten, die Aufspaltung dieser Ätherkette erfolgt durch die Alkalien. Die durch die Aldehydgruppen ferner bedingten „Verschraubungen" der Cellulose werden durch Säuren aufgehoben, wobei Abbau bis zur Dextrose eintritt.

Zahlreiche Patente sind genommen worden auf die Überführung der ammoniakalischen Kupferoxydcelluloselösungen in Produkte, die sich zur Herstellung künstlicher Fäden eignen. Auch die Viscosefabrikation hat Fortschritte gemacht. Wir können auf die Einzelheiten[4]) nicht eingehen.

Ein Aldehyd, der an Intensität und Feinheit des Geruchs das Ionon bei weitem übertrifft, aber wegen seiner leichten Oxydierbarkeit den Veilchenriechstoffen keine Konkurrenz machen wird, ist von Ph. Barbier[5]) aus Citral und Propylaldehyd erhalten worden, indem das primär entstandene Gemisch der isomeren acyklischen Aldehyde (I) durch Schwefelsäure in das Cyklolemonylidenpropenal (II) verwandelt wurde:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_3{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{}{C}{-}CH_3\quad CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad H{-}C{-}CH{=}C \quad \longrightarrow \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CHO \end{array}$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1347, 4523. — [2]) Ibid., S. 441. — [3]) Ibid., S. 3882. — [4]) D. R.-P. 186766, 187263, 187313, 187369, 187696, 188113, 188542, 189140, 190217. — [5]) Compt. rend. 144, 1442.

```
          CH₃—C
             / \\          /CH₃
         H₂C    C—CH=C
   II.    |     |         \CHO
         H₂C    C(CH₃)₂
            \  /
             CH₂
```

Unter den Ketonen fesseln künstliche und natürliche unser Interesse. H. Staudinger hat seine Studien über die von ihm entdeckten Ketene fortgesetzt[1]). Es konnten seither nur solche Ketene dargestellt werden, bei denen beide Wasserstoffatome ersetzt sind:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>C{=}CO \quad \text{statt} \quad \begin{matrix}H\\H\end{matrix} = \text{ I. } \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} \quad \text{II. } \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \quad \text{III. } \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$$

Die Gruppe C=C=O hat chromophore Eigenschaften. Während sich das Dimethylketen (II) über 0° spontan polymerisiert, entsteht aus dem Diphenylprodukt (I) kein Polymeres. Von ersterem sind sogar zwei Polymere, beide dimer, beobachtet worden.

Ein ungesättigtes Keton haben H. Wieland und H. Stenzl[2]) aus Diphenylbutadiën (I) dargestellt und für es die Konstitution eines Phenylisocrotophenons bewiesen:

I. $C_6H_5—CH=CH—CH=CH—C_6H_5$.
II. $C_6H_5—CO—CH_2—CH=CH—C_6H_5$.

Sein Verhalten zu Alkalien entspricht der durch Thieles Lehre von den Partialvalenzen vorgezeichneten Linie. Es entstehen intensiv gelbe Salze der Enolform, die noch leichter als die der 1,3-Diketone durch Wasser hydrolytisch gespalten werden.

Während die beiden bisher bekannten Triketone mit aliphatischen Gruppen sehr hygroskopisch sind und gut kristallisierte Hydrate geben, konnten F. Sachs und V. Herold[3]) die intensiv gelben o-Methoxy- und o,p-Dimethoxyphenyltriketobutane, $R—O—C_6H_4—CO—CO—CO—CH_3$, nicht in Hydrate verwandeln. Auch gegen Ammoniak und Salzsäure verhalten sie sich anders als die rein aliphatischen Körper.

Aus den Arbeiten Semmlers erwähnen wir noch folgende natürliche Ketone:

Aus dem Umbellulariöl, das eingeatmet stark zu Tränen reizt, wurde das früher von Power und Lees, sowie von Tutin isolierte Umbellulon[4]) (I) neu dargestellt und durch chemische und physikalische Untersuchungen als ein bicyklisches Gebilde erkannt, das dem Tanaceton (II) nahe steht:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1145; Liebigs Ann. d. Chem. 356, 51. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4825. — [3]) Ibid., S. 2714. — [4]) Ibid., S. 5017.

```
                    CO——CH                           CH₂—CO
   CH₃\            /    \\                CH₃\       /     \
I.      >CH—C<           >C—CH₃     II.       >CH—C<         >CH—CH₃
   CH₃/            \    /                 CH₃/       \     /
                    CH₂—CH                           CH₂—CH
```

Der **Tanacetontypus** ist ferner im **Sabinen**, im **Sabinol** und im **Thujylalkohol** vertreten.

Einen neuen **Norcampher** haben F. W. **Semmler** und K. **Bartelt**[1]) dargestellt, und zwar durch Oxydation des **Norborneols**, das aus **Teresantalsäure** über sein Formiat erhalten wurde. Der **Campher** schmilzt bei etwa 30°, siedet bei 75—76° ($b = 9$ mm). Die genetischen Beziehungen sind aus folgenden Formeln ersichtlich:

```
   CH₂———CH                       CH₂—CH—O—CHO
  /  /CH₃  |\                    /  /CH₃ \
HC—C<———————C—CH₃              HC—C<——————C—CH₃
  \  \COOH| /                    \  \H   /
   CH₂———CH                       CH₂—CH₂
  Teresantalsäure                  Formiat

   CH₂—CH—OH                      CH₂—CO
  /  /CH₃ \                      /  /CH₃ \
HC—C<——————C—CH₃               HC—C<——————C—CH₃
  \  \H   /                      \  \H   /
   CH₂—CH₂                        CH₂—CH₂
   Norborneol                     Norcampher
```

Über **Säuren** ist wenig zu berichten. Die Farbenfabriken vorm. **Friedr. Bayer** & Co.[2]) ließen sich geruchlose, geschmacklose und haltbare **Jodpräparate** patentieren, die aus den hochmolekularen **Monojodfettsäuren** durch Verwandlung in die Magnesium-, Calcium- und Strontiumsalze entstehen.

Die **Diacetylcarbonsäure** (II), das Zwischenglied vom **Diacetyl** (I) zur **Ketipinsäure** (III):

I. CH_3—CO—CO—CH_3. II. CH_3—CO—CO—CH_2—CO.OH;
III. HO.CO.CH_2—CO—CO—CH_2—CO.OH

haben C. **Harries** und K. **Kircher**[3]) aus **Benzallävulinsäure** dargestellt. Sie stellt ein dickes, relativ beständiges Öl dar.

Von den **Ozoniden** sind die durch C. **Harries** und A. **Himmelmann**[4]) bekannt gewordenen **Mono- und Diozonide** der beiden **Citrale** von Interesse. Da „a"- und „b"-**Citral** die gleichen Resultate geben, ist die **Tiemannsche** Ansicht, diese leicht ineinander verwandelbaren Modifikationen des Aldehyds seien nicht struktur-, sondern stereoisomer, weiter bestätigt. Die **Monoozonide** sind wenig explosive Öle, die **Diozonide** wurden fest und ließen

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4465. — [2]) D. R.-P. 180622; vgl. oben S. 161. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1651. — [4]) Ibid., S. 2823.

sich zu Pulvern zerreiben. Auch sie sind wenig explosiv. Erstere entstehen in Petroläther, letztere in Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig. Wasser spaltet die Diozonide in Aceton, Lävulinsäurealdehyd und (wahrscheinlich) Glyoxal:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C \text{——} CH\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}C(CH_3)\text{——}CH\text{—}CHO \\ \quad O:O:O \qquad\qquad\qquad O:O:O \end{array} \longrightarrow$$

$$\begin{array}{c}(CH_3)_2CO \\ [OHC.CHO]\end{array} + \begin{array}{l}OCH.CH_2\text{—}CO \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_3\end{array}$$

Stickstoffverbindungen.

Mannigfaches ist über Aminokörper zu berichten. H. Goldschmidt[1]) hat die im Jahre 1899 begonnenen Studien über „Aminolyse" fortgesetzt. Es handelt sich hierbei um die Verteilung von Säuren zwischen den als Lösungsmitteln dienenden Basen Anilin und p-Toluidin und einer anderen Base. Durch Messungen wurde so die „Stärke" verschiedener Basen in Anilin- bzw. Toluidinlösung festgestellt. Die Tabelle zeigt die aminolytischen Konstanten ($\varkappa$) für 25 und 45°, ferner die Affinitätsgrößen (K) und die aus den aminolytischen Konstanten berechneten Reaktionswärmen q.

	$\varkappa$ 45°	$\varkappa$ 25°	$\frac{\varkappa\ 25}{\varkappa\ 45}$	K	$\frac{\varkappa\ 25}{K} \times 10^{-8}$	q
Pyridin . . .	2,31	3,41	1,50	$2,3 \times 10^{-9}$	15	3600
Chinaldin . .	5,32	6,62	1,25	$4,0 \times 10^{-9}$	16,5	2100
α-Picolin . . .	10,7	12,4	1,16	$4,5 \times 10^{-8}$	2,7	1400
s-Collidin . .	287	489	1,70	$2,4 \times 10^{-7}$	20	5000

Mit steigender Temperatur nehmen also die Konstanten ab, d. h. je höher die Temperatur, um so mehr ist von dem Salz der tertiären Base durch Anilin zersetzt. Eine einfache Beziehung zwischen der Stärke der Base und dem Temperaturkoëffizienten scheint nicht zu bestehen. Die für p-Toluidin geltenden Werte sind beträchtlich kleiner als die entsprechenden Anilinwerte. p-Toluidin zeigt sich also in der Einwirkung auf die in ihm gelösten Salze als eine stärkere Base als Anilin, was ja auch früher schon für die wässerige Lösung beobachtet worden war.

---

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 351, 108.

Aminoäther (I), die medizinischen Zwecken z. B. als Anästhetica dienen sollen, stellt E. Merck[1]) dar aus Halogenkohlenwasserstoffalkyläthern und sekundären Aminen:

$$\text{I.}\quad (X)_2N-[CH_2]_x-O-R.$$

$$\text{II.}\quad {CH_3 \atop CH_3}\!>\!N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-C_6H_4-O-CH_3.$$

So wurde beispielsweise aus Dibrompentan, Natrium und Guajakol der Brom-ε-guajacylamyläther dargestellt und dieser sodann mit Dimethylamin zu dem Körper II umgesetzt. Besonders auf den Basenrest des Piperidins scheint Gewicht gelegt zu werden, aber auch Camphidin als basischer und Menthyl als Ätherrest wurden zu diesen Kombinationen herangezogen.

Aminoaldehyde verdanken wir A. Wohl[2]). Die seitherigen Erfahrungen über die Beständigkeit der freien Aminoaldehyde lassen sich dahin zusammenfassen, daß bei tertiärem Stickstoff die Körper in freier Form, und zwar monomolekular erhalten werden können. Die Beständigkeit ist um so größer, je schwächer basisch die tertiäre Aminogruppe ist. Während der äthylierte und der methylierte Tetrahydropyridinaldehyd wie der äthylierte Piperidinaldehyd bei der Aufbewahrung bald verharzen, sind die Benzoyl- und Nitrobenzoylaminoaldehyde durchaus haltbare Substanzen, die ohne Zersetzung schmelzen. Ist am basischen Stickstoff beweglicher Wasserstoff, so findet intramolekulare Addition dieses Wasserstoffatoms an die Aldehydgruppe und event. Wasserabspaltung statt: der Äthylaminopropionaldehyd wird trimolekular, der Piperidinaldehyd und wahrscheinlich auch der Tetrahydropyridinaldehyd werden bimolekular. Der Oxyaminopropionaldehyd, $NH_2-CH_2-CH(OH)-CHO$, stellt ein trimolekulares Anhydroprodukt dar. Wir beschreiben folgende neue Fälle:

Δ^3-Tetrahydropyridinaldehyd-(3) (I) wurde aus dem kristallisierten Chlorhydrat durch Diäthylamin in Freiheit gesetzt. Er ist eine schwach gelblich gefärbte Substanz, die mit wenig Wasser einen Sirup bildet. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden von ihm reduziert:

```
        CH=C—CHO                 CH₂—CH—CHO
       /        \               /         \
I.   CH₂        CH₂      II.  CH₂         CH₂
       \        /               \         /
        CH₂—NH                   CH₂—NH

     CHCl—CH—CH(OAlk.)₂            CH=C—CHO
     /          \                 /        \
III. CH₂        CH₂        IV.  CH₂        CH₂
     \          /                 \        /
      CH₂——NH                      CH₂—N—CH₃
```

[1]) D. R.-P. 184968. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4679, 4685, 4719, 4727.

Der Piperidinaldehyd (II) wurde aus dem Chlorpiperidinacetal (III) in Form seines Platinsalzes isoliert.

Den freien Arecaïdinaldehyd (IV) gewann man aus dem Chlorhydrat als farblose Flüssigkeit von aminartigem, betäubendem Geruch. Er färbte sich nach kurzer Zeit hellgrün, dann rot; schließlich wurde er fest und ganz dunkelbraun. Statt des Phenylaminoacetaldehyds (I) wurde ein Kondensationsprodukt, C_8H_7N, gewonnen, das unter Polymerisation und Wasseraustritt entstand und nicht das primär zu erwartende Indol (II) darstellt:

$$\text{I. } C_6H_4 \begin{matrix} NH-CH_2 \\ H \quad\quad CHO \end{matrix} \longrightarrow \text{II. } C_6H_4 \begin{matrix} N\diagdown CH \\ \| \\ \text{———} CH \end{matrix}$$

Außer den α-Aminosäuren, die uns oben im Kapitel der Stereoisomerie interessierten, sind auch Aminosäuren, in denen die basische Gruppe in den entfernteren Stellungen ε und ζ zur Carboxylgruppe sich befindet, studiert worden, und zwar von J. v. Braun[1]). Die Darstellung beruht auf einem Verfahren, das von einem gegebenen cyklischen Imin zu Aminocarbonsäuren mit größerem Kohlenstoffgehalt führt. Aus den cyklischen Basen (I) entstehen durch Halogenphosphor-Aufspaltung die gechlorten Amide (II), die entweder mit Cyankalium oder mit Natriummalonsäureester kondensiert werden. Die so erhaltenen Nitrile (III) bzw. Malonesterderivate (IV) liefern dann nach der Verseifung (bzw. Kohlensäureabspaltung) die Aminosäuren (V, VI):

$$\text{I. } (>C)_x>NH \quad \text{II. } (>C)_x<\begin{matrix} NH-CO-C_6H_5 \\ Cl \end{matrix} \quad \text{III. } (>C)_x<\begin{matrix} NH-CO-C_6H_5 \\ CN \end{matrix}$$

$$\text{IV. } (>C)_x<\begin{matrix} NH-CO-C_6H_5 \\ CH(CO.OC_2H_5)_2 \end{matrix} \quad \text{V. } (>C)_x<\begin{matrix} NH_2 \\ CO.OH \end{matrix}$$

$$\text{VI } (>C)_x<\begin{matrix} NH_2 \\ CH_2-CO.OH. \end{matrix}$$

Bei sechsgliedrigen Basen ($x = 5$) entstehen ε- und ζ-Säuren. Aus den fünfgliedrigen, die zurzeit noch recht wenig zugänglich sind, darf man wohl die δ- und ε-Aminosäuren erwarten. Von speziellerem Interesse ist das ε-Leucin, $NH_2—CH_2—CH_2—CH_2—$ $—CH_2—CH_2—CO.OH$, das aus Piperidin entsteht. Es ist leicht, rein und in nahezu theoretischer Ausbeute zu erhalten, Schmelzp. 202—203°. Es ist identisch mit dem von Wallach aus Cyklohexanon und aus Suberon, von Gabriel und Maars, sowie von Manasse auf synthetischem Wege erhaltenen Produkt, ebenso ist

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1834.

von den Genannten schon früher die nun glatt gewinnbare ζ-Aminoheptylsäure, $NH_2—(CH_2)_6—CO.OH$, dargestellt worden. Das o-Jodpropylbenzylanilid ließ Kondensation mit Malonester nicht glatt zu, lieferte aber mit Cyankalium das gewünschte Nitril, das zu der neuen γ-o-Aminophenylbuttersäure (II) führen sollte:

I. $C_6H_5—CO—NH—C_6H_4—CH_2—CH_2—CH_2—J$.
II. $NH_2—C_6H_4—CH_2—CH_2—CH_2—CO.OH$.

Statt der Säure wurde aber ihr sehr leicht entstehender Äthylester gewonnen bzw. ihr inneres Anhydrid, das Homohydrocarbostyril (III):

III. $C_6H_4\begin{cases}NH—CH_2\\ \qquad\qquad\; \diagdown CH_2\\ \qquad\qquad\; \diagup \\ CO—CH_2\end{cases}$ IV. $C_6H_5—O—CH_2—CH_2—CH(COOH)_2$

V. $C_6H_5—O—CH_2—CH_2—CBr(COOH)_2$
VI. $C_6H_5—O—CH_2—CH_2—CBrH—COOH$
VII. $C_6H_5—O—CH_2—CH_2—C(NH_2)H—COOH$
VIII. $HO—CH_2—CH_2—C(NH_2)H—COOH$.

Mittels der substituierten Malonsäuren kann man nach E. Fischer und H. Blumenthal[1]) nicht allein die gewöhnlichen Aminosäuren, sondern auch Aminooxysäuren gewinnen, wie die Formeln IV—VIII verständlich machen. Die α-Amino-γ-oxybuttersäure (VIII) konnte aus dem primär entstandenen Aminobutyrolacton-bromhydrat durch Silbercarbonat abgeschieden werden. Sie kristallisiert, schmilzt gegen 185° und läßt sich in ihr Lacton (IX) überführen, das sich von selbst in das Diketopiperazin (X) verwandelt:

IX. $O\langle\begin{matrix}CH_2—CH_2\\ CO\end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix}NH_2\\ H\end{matrix}$

X.
```
HO—CH2—CH2—CH—CO—NH
            |      |
            NH—CO—CH—CH2—CH2—OH
```

Wir haben im Vorjahr[2]) über Dimroths Dimethyltriazen berichtet. Der genannte Forscher hat nun[3]) das erste monosubstituierte Triazen, und zwar den Phenylkörper $C_6H_5—N=N—NH_2$ dargestellt. Ein überraschender und von vornherein kaum Erfolg versprechender Weg führte zum Ziel: die Reduktion des Diazobenzolimids mittels Zinnchlorür in ätherischer

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 106. — [2]) Dieses Jahrb. XVI, S. 228 (1906). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2376.

Lösung oder genauer gesagt mittels Zinnchlorürchlorwasserstoff, [$SnCl_2$, HCl(?)]. Das Phenyltriazen ist ein Stoff von der allergrößten Zersetzlichkeit, der in Lösung nur unter — 15° existenzfähig ist. Die freie Base wurde aus dem Zinndoppelsalz durch Zerlegung mit Natronlauge gewonnen. Aus der ätherischen Lösung kann sie nicht direkt rein erhalten werden, da den beim Abblasen hinterbleibenden Kristallen das nicht flüchtige Zersetzungsprodukt, Anilin, beigemischt ist:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}NH_2 = N_2 + C_6H_5{-}NH_2.$$

Wie beim Dimethyltriazen dient zur Reinigung die Cuproverbindung $C_6H_6N_3Cu$, die in Wasser unlöslich und in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Das Salz verpufft bei höherer Temperatur lebhaft, doch ohne Knall. Beim Aufstreuen auf konzentrierte Schwefelsäure erfolgt prächtige Feuererscheinung und Entwickelung einer Rauchwolke. Cyankalium zersetzt die Kupferverbindung unter Freimachen des Phenyltriazens. Aus der ätherischen Lösung werden durch Petroläther farblose, stark glänzende Blättchen gefällt, die bei 50° im Sinne obiger Gleichung sich zersetzen. Diese Zersetzung findet auch bei beliebig niederer Temperatur durch Säuren und bei Zimmertemperatur durch irgend welche Lösungsmittel statt. Die „Lebensdauer" des beschriebenen Körpers ist nur kurz. Wenn die Substanz in dünner Schicht auf Ton liegt, beginnt sie sich nach etwa 5 Minuten zu bewegen. Die größeren Kristalle zersplittern in kleine, die in die Höhe geschleudert werden. Nach weiteren 5 Minuten hat diese Bewegung ihren Höhepunkt erreicht und ist nach nochmals 5 bis 10 Minuten vollendet. Es resultiert ein samtartiges Pulver — ein Isomeres, das bei 40° unter Zersetzung und Gasentwickelung schmilzt.

Dimroth hält die Isomerie für eine chemische, ohne die Entscheidung zwischen Raumisomerie (I) oder Desmotropie (II) zu treffen:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5{-}N \\ \qquad\ \| \\ H_2N{-}N \end{array} \quad \begin{array}{l} C_6H_5{-}N \\ \qquad\ \| \\ \qquad\ N{-}NH_2 \end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5{-}N{=}N{-}NH_2 \\ \\ C_6H_5{-}NH{-}N{=}NH \end{array} \quad C_6H_5{-}N\!\begin{array}{l} \diagup NH \\ \ \ | \\ \diagdown NH \end{array}$$

Gemeinsam mit M. Eble und W. Gruhl[1]) hat er den Beweis geliefert, daß das Phenylmethyltriazen nicht zu den tautomeren Verbindungen zu rechnen ist, sondern die eindeutige Konstitution $C_6H_5{-}N = N{-}NH{-}CH_3$ besitzt.

Endlich hat Dimroth zusammen mit S. Merzbacher[2]) eine Synthese von Tetrazolen aus Diazobenzolimid beschrieben:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2390. — [2]) Ibid., S. 2402.

$$C_6H_5-N\langle{}^{N}_{N}\rangle\!\! \| + C_6H_5-NH-N{=}CH-C_6H_5$$
$$= C_6H_5-NH_2 + C_6H_5-N\langle{}^{N=N}_{N=C-C_6H_5}\rangle$$

Die fettgedruckten Atome des Diazobenzolimids bzw. Benzalphenylhydrazons sind es, die zu Anilin zusammentreten.

Eine neue Bildungsweise des Diazobenzolimids und der Stickstoffwasserstoffsäure fand A. Darapsky[1]). Ersteres entsteht mit 53 Proz. Ausbeute aus Phenylsemicarbazid und alkalischer Hypochloritlösung (I), mit 64 Proz. Ausbeute aus Phenylazocarbonamid (II):

$$\begin{matrix} \text{I. } C_6H_5-NH-NH-CO-NH_2 \\ \text{bzw.} \\ \text{II. } C_6H_5-N{=}N-CO-NH_2 \end{matrix} + O \longrightarrow C_6H_5-N\langle{}^{N}_{N}\rangle\!\! \| + CO_2.$$

Der Stickstoffwasserstoff tritt entsprechend als Spaltprodukt des Hydrazodicarbonamids auf:

$$NH_2-CO-NH-NH-CO-NH_2 \longrightarrow NH_2-CO-N{=}N-CO-NH_2$$
$$\longrightarrow NH_2-CO-N{=}N-NH_2$$
$$\longrightarrow NH_2-CO-N\langle{}^{NH}_{NH}\rangle\!\! | \longrightarrow NH_2-CO-N\langle{}^{N}_{N}\rangle\!\! \| \longrightarrow Na-N\langle{}^{N}_{N}\rangle\!\! \|$$

Th. Curtius, A. Darapsky und E. Müller[2]) haben in dem sogenannten Bisazoxymethan von Hantzsch und Lehmann das sauerstofffreie, in glänzenden purpurroten Säulen kristallisierende 1, 2, 4, 5-Tetrazin

$$CH\langle{}^{N=N}_{N=N}\rangle CH$$

erkannt, das in reinem Zustande vollkommen haltbar war. Die roten Lösungen in indifferenten Mitteln können längere Zeit ohne Zersetzung gekocht werden.

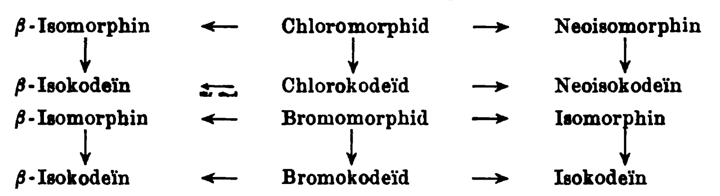
Als Schluß dieses Kapitels haben wir, wie gewöhnlich, die Alkaloid-Chemie anzufügen. Im Vorjahre konnten wir Ausführliches über die Cinchoningruppe berichten. Diesmal wird uns das Morphin beschäftigen. Zuvor aber seien Beobachtungen von A. Pictet und G. Court[3]) angeführt, die Schlüsse von allgemeinerem Interesse zulassen.

Aus Tabak, Pfeffer, Coca, Mohrrübe und Petersilie sind kleine Mengen mit Wasserdämpfen flüchtiger Basen erhältlich, die mit Ausnahme des Daucins der Mohrrübenblätter alle der Pyrrol-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3033; vgl. oben S. 200. — [2]) Ibid., S. 84. — [3]) Ibid., S. 3771.

reihe angehören. Der Pyrrolkern ist nach E. Fischer, W. Küster und Nencki ja im Pflanzenreich weit verbreitet, da er sowohl im Eiweiß als im Chlorophyll vorkommt. Es liegt nahe, anzunehmen, daß es die Eiweißkörper sind, auf deren Kosten diese einfachen Basen, die „Protoalkaloide“, durch nachträgliche Umformungen gebildet werden. Weitere Umformungen, wie Methylierungen, Kernerweiterungen, Kondensationen, führen dann zu den komplizierteren Alkaloiden: Nicotin, Cocaïn, Piperin, Daucin. Daß nicht alle Pflanzen den Eiweißpyrrolkern zur Produktion von Alkaloiden benutzen, wollen Pictet und Court dem Umstande zuschreiben, daß die meisten Pflanzen über Mittel und Wege verfügen, die stickstoffhaltigen Überbleibsel des Eiweißzerfalls rasch zu zerstören.

Wir haben oben im Kapitel der Stereoisomerie (S. 139) die Isomeren des Morphins und seine Methyläther (Kodeïne) durch ihre Schmelzpunkte, das optische Drehungsvermögen und die Jodmethylate bereits charakterisiert, ebenso die aus den Kodeïnjodmethylaten erhältlichen Methylmorphimethine. Die Beziehungen der Chlor- und Bromderivate des Morphins und Kodeïns sind nach F. C. Lees[1]) aus folgender Tabelle ersichtlich:



Ein β-Chloromorphid haben L. Ach und H. Steinbock[2]) als Zwischenprodukt bei der Apomorphinbildung aus Morphin sowie aus dem bekannten Chloromorphid erhalten.

Auch E. Vongerichten hat gemeinsam mit O. Hübner[3]) und mit O. Densdorff[4]) die Einwirkung der Halogene auf Morphinderivate studiert. Es hatte sich dabei ergeben, daß die Körper der Morphingruppe mit völlig gesättigten Brückenkohlenstoffen bei der Bromierung Substitutionen im Benzolkern I des Phenanthrens erleiden, die ungesättigten aber wesentlich Additionsprodukte liefern. Die Spaltung des α-Methylmorphimethins (I) in Methylthebaol (V) wird unter Zugrundelegung der Knorrschen Formel (I) über das Dibromid (II), das Norparathebainbrommethylat (III) und das Zwischenprodukt (IV) folgendermaßen gedeutet:

---

[1]) Chem. Soc. Journ. 91, 1408. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4281. — [3]) Ibid., S. 2827. — [4]) Ibid., S. 4146.

I.

II.

III.

IV.

V.

Durch die Arbeiten von R. Pschorr und seinen Schülern[1]) kann die Konstitution des Apomorphins im wesentlichen als bewiesen angesehen werden. Diese Base, die ein ganz anderes physiologisches Verhalten als das Mutteralkaloid zeigt, von dem sie sich durch das Fehlen einer Molekel Wasser unterscheidet, hat nicht mehr den indifferenten Ringsauerstoff wie oben in IV, sondern bereits das Phenolhydroxyl (V). Ferner ist das hexahydrierte System in ein dihydriertes übergegangen. Der Abbau des Apomorphins (I) findet nach Pschorrs Beweisführungen in folgender Weise statt, und zwar über Dimethyl-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1980—2006.

apomorphinjodmethylat (II), Dimethylapomorphin (III) zu den stickstofffreien Körpern der Phenanthrenreihe (IV, V) und Trimethoxyphenanthren (VI)

I. H_2 N—CH_3, CH_2, H, HO—, CH_2, HO

II. CH_3 J CH_3, H_2 N, CH_2, H, CH_3—O—, CH_2, CH_3—O

III. CH_2—N(CH_3)$_2$, CH_2, CH_3—O—, CH_3—O

IV. CH_2 ‖ CH, CH_3—O—, CH_3—O

V. OH, CO, CH_3—O—, CH_3—O

VI. CH_3—O—, —O—CH_3, CH_3—O

Als Konsequenz der Apomorphinformel mit dem „Pyridin-Ring" (I) erscheinen die früher von Pschorr aufgestellten Konstitutionen des Morphins (VII) und Thebains (VIII):

VII. H_2 N—CH_3, H, CH_2, CH_2, O, H_2, H, H OH

VIII. H_2 N—CH_3, H, CH_2, CH_3—O—, CH_2, O, H, H, O—CH_3

Aus den neun Abhandlungen[1]), in denen L. Knorr mit seinen Schülern zur Kenntnis des Morphins beigetragen hat, sind viele Bausteine zu holen, die dereinst beim Aufbau dieses wichtigen Alkaloids benutzt werden können. Soweit die Isomerie in Betracht

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2032, 2040, 2042, 3341, 3355, 3844, 3860, 4883, 4889.

kommt, ist oben (S. 139) schon davon die Rede gewesen. Wir betonen, daß Isokodeïn und Pseudokodeïn strukturidentisch und nur — wie Borneol und Isoborneol oder Tropin und Pseudotropin — optisch isomer sind, daß das Kodeïn, dessen Stereoisomeren noch unbekannt, mit Isokodeïn und Pseudokodeïn strukturisomer ist, und zwar infolge verschiedener Stellung des Alkoholhydroxyls. Die oben gegebene Pschorrsche Formel des Morphins wird nun zur Übereinstimmung mit den beobachteten Reaktionen dahin modifiziert, daß an Stelle des Naphtalinkerns eine Kombination von Benzol- und Furanring — also ein Cumarinring — tritt (I), woraus die Ketonatur des Oxymethyl-

I. II.

morphimethins (II) ableitbar wäre. Die Haftstellen des stickstoffhaltigen Nebenringes werden im Gegensatz zu Pschorr anders verteilt. Es ergibt sich hieraus eine Formel (III), in der nur noch die Bindung des Stickstoffs zweifelhaft ist (ob bei a oder b), sowie die Lage der Doppelbindung im rechten Benzolkern:

III. IV.

Der Vergleich dieser Formel mit denen des Papaverins, Laudanosins und Narkotins ergibt für die wichtigsten Opiumbasen: Morphin, Kodeïn und Thebaïn also einen anderen Typus als für die erstgenannten Mohn-Alkaloide. Die Formel III führt dann für das unter Sprengung des Furanringes aus Chlorkodid bei der Reduktion erhältliche Desoxykodeïn zur Formel IV. Dieses Desoxyderivat entsteht sowohl aus dem alten Chlorkodid als aus dem oben erwähnten neuen β-Isomeren von Ach und Steinbock. Ob diese Isomerie stereochemischer Natur ist oder

ob es sich um Stellungsisomerie handelt, ist noch nicht aufgeklärt. Die weitere Ausfüllung der Morphinformel III nach der stereochemischen Richtung haben wir schon oben (S. 140) besprochen.

Anderweitige Verbindungen.

Über das Fluor und seine organischen Verbindungen hat F. Swarts[1]) einen zusammenfassenden Vortrag gehalten. Freies Fluor wirkt auf alle organischen Verbindungen selbst bei — 190° mit ungeheurer Heftigkeit: unter Flammenerscheinung bilden sich Kohle, Fluorwasserstoff und Kohlenstofftetrafluorid. Die Additionsfähigkeit des Fluorwasserstoffs an Doppelbindungen ist geringer als die des Chlorwasserstoffs. Die Bindungen zwischen Kohlenstoff und Fluor sind außerordentlich fest. Die saure Natur einer Verbindung wird durch den Eintritt von Fluor gesteigert, die Basen mit Fluor gehören demgemäß zu den schwächsten.

Die Cyklopentansulfosäure (II) haben W. Borsche und W. Lange[2]) aus dem Bromid (I) mittels Magnesium und Schwefeldioxyd dargestellt:

$$\text{I.}\ \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>CH-Br \longrightarrow \text{II.}\ \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>CH-SO_2-OH$$

$$\text{III.}\ \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>CH-SO_2-NH-C_6H_5$$

Sie stellt hygroskopische Kristalle dar. In ätherischer Lösung bildet sie mit Anilin direkt das Anilid (III).

Das von J. Houben und H. R. Arnold[3]) aus Chlormethyläther und Schwefeltrioxyd dargestellte Chlormethylsulfat (I)

$$\text{I.}\ SO_3 + Cl-CH_2-O-CH_3 = Cl-CH_2-O-SO_2-O-CH_3$$
$$\text{II.}\ Cl-CH_2-O-SO_2-O-CH_2-Cl$$

ist eine an der Luft ziemlich beständige Flüssigkeit. Sie ist außerordentlich reaktiv. Wasser liefert schon bei gewöhnlicher Temperatur Formaldehyd, Methylschwefelsäure und Chlorwasserstoff. Explosionsartig zersetzt Wasser das nicht in reinem Zustande aus dem Dichloräther und Schwefeltrioxyd darstellbare Dichlormethylsulfat (II). Auch Benzol tritt mit dem Körper in heftige Reaktion unter Rußbildung.

Kristallisierten reinen Rhodanwasserstoff, der bei 0° im geschlossenen Gefäß mehrere Stunden haltbar ist, haben A. Rosenheim und R. Levy[4]) unter besonderen Vorsichtsmaßregeln aus Kaliumrhodanid, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd gewonnen.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. Belgique 21, 278. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2220. — [3]) Ibid., S. 4306. — [4]) Ibid., S. 2166.

Unter der großen Zahl von organischen Quecksilberverbindungen, die in den letzten Jahren durch K. A. Hofmann, J. Sand, E. Biilmann und O. Dimroth bekannt geworden sind, finden sich noch keine Derivate der Fettsäuren, die den Quecksilberdialkylen oder der Pescischen o-Mercurodibenzoësäure entsprechen. E. Fischer[1]) hat diese Lücke ausgefüllt, indem er β-Jodpropionsäureester mit Natriumamalgam umsetzte und durch Verseifung die Mercuridipropionsäure (I) als schön kristallisierenden Körper (Schmelzp. 147—148° unter Gasentwickelung) erhielt:

$$\text{I. } HO.CO—CH_2—CH_2—Hg—CH_2—CH_2—CO.OH \qquad \text{II. } Hg\begin{matrix} \diagup CH_2—CH_2 \\ \quad\;\, | \\ \diagdown O——CO \end{matrix}$$

Sie ist im Vergleich zu den gewöhnlichen Quecksilbersalzen sehr wenig giftig. Beim Erhitzen mit Wasser spaltet sich Propionsäure ab und es entsteht ein Ringkörper, der, falls er monomer ist, der Formel II entsprechen wird.

Viel leichter als Nitrobenzol reagieren nach A. Reissert[2]) o- und p-Nitrotoluol mit Quecksilberoxyd. Am genauesten wurde das o-Nitrobenzaldimercurioxyd (I) untersucht, das in fast quantitativer Ausbeute entstand:

$$\text{I. } NO_2—C_6H_4—CH\begin{matrix} \diagup Hg \diagdown \\ \diagdown Hg \diagup \end{matrix}O$$

$$\text{II. } NO_2—C_6H_4—CH\begin{matrix} \diagup Hg—Cl \\ \diagdown Hg—Cl \end{matrix} + \begin{matrix} HCl \\ HCl \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} HgCl_2 \\ HgCl_2 \end{matrix} + H_2O + C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH \\ | \\ \diagdown N \end{matrix}\!\!>O$$

Der Körper stellt eine tiefgelbe schwere Masse dar, die sich mit einem und zwei Äquivalenten Säure vereinigt, also basisch ist. Die einfach sauren Salze sind orange und die zweifach sauren hellgelb gefärbt. Beim Kochen mit starker Salzsäure wird die Base I in das Chlorhydrat des Anthranils gespalten. Als Vorprodukt entsteht aus o-Nitrotoluol, Quecksilberchlorid und Natronlauge eine Monoverbindung, die gelbgefärbte alkalische Lösungen (III) und farblose Salze (IV) bildet:

$$\text{III. } Na—O—\underset{O}{N}=C\begin{matrix} \diagup CH=CH \diagdown \\ \diagdown CH=CH \diagup \end{matrix}C=CH—Hg—OH$$

$$\text{IV. } O_2N—C_6H_4—CH_2—Hg—Cl$$

Kristallisierte Ferrimethylate beschrieben K. A. Hofmann und G. Bugge[3]). Das Dimethoxyferriformiat (I) wurde aus Ferroformiat und Methylalkohol gewonnen. Analog entstand das Acetat (II):

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 386. — [2]) Ibid., S. 4209. — [3]) Ibid., S. 3764.

$$\text{I.}\ \begin{matrix}CH_3-O\\CH_3-O\end{matrix}>Fe-O-CHO \qquad \text{II.}\ \begin{matrix}CH_3-O\\CH_3-O\end{matrix}>Fe-O-CO-CH_3$$

$$\text{III.}\ CH_3-CH_2-O-Fe<\begin{matrix}O-CO-CH_3\\O-CO-CH_3\end{matrix}$$

Beide Körper stellen gelbe Kristalle dar. Die Verwendung von Äthylalkohol führte zum Körper III, der als rotes Pulver erhalten wurde.

Vergleichen wir zum Schluß das Bild, das die organische Chemie im letzten Jahre bot, mit dem, das C. Gräbe[1]) in seinem Festvortrag gelegentlich des 40. Stiftungsfestes der Deutschen chemischen Gesellschaft von der Entwickelung unserer Wissenschaft in den letzten vier Dezennien entworfen hat, so sehen wir eine wesentliche Verschiebung der Probleme in der Neuzeit. Gräbe charakterisierte das experimentelle Forschen nach zwei Richtungen: Abbauversuche, Synthese, Konstitution der Naturkörper einerseits, Entdeckung einer zahlreichen, fast zu zahlreichen Menge neuer Verbindungen andererseits, beides bedingt durch Auffindung vieler neuer Methoden. Nunmehr sehen wir und erhoffen wir den Ausbau unseres Gebietes immer noch in der Verbesserung und Neuschaffung von Methoden, aber wir sehen auch schon das Ende der Konstitutionschemie der organischen Naturkörper heraufdämmern und erhoffen von den künstlichen Verbindungen Aufschlüsse über die uns noch verschleierten Geheimnisse der Isomeren, der Molekeln und der Bewegungsverhältnisse. In dieser Richtung muß sich unsere Theorie erweitern, dann erst wird sie das schöne Zeugnis mit vollem Recht verdienen, das ihr W. Nernst[2]) ausgestellt hat: Was die Quantität des logisch bezwungenen Beobachtungsmaterials anlangt, steht zweifellos die Theorie der Konstitution der organischen Verbindungen an der Spitze aller Theorien, die der Menschengeist ersonnen hat.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4638. — [2]) Ibid., S. 4618.

Physiologische Chemie.

Von

Karl Spiro.

Biographisches.

Einen empfindlichen Verlust hat unsere Wissenschaft im abgelaufenen Jahre dadurch erlitten, daß ihr ein junger Forscher in der Blüte seines Lebens entrissen wurde. An den Folgen einer Influenza-Pneumonie starb nach kurzem Krankenlager am 28. Januar Dr. Albert Neumann in Berlin, kaum 40 Jahre alt. Besonders tragisch war es, daß er dahingerafft wurde, nachdem er eben eine der wenigen Stellen, die es für physiologische Chemie gab, die Leitung des Laboratoriums an dem eben eröffneten Rudolf Virchow-Krankenhaus, erhalten hatte. Neumann hatte sich, angeregt durch A. Kossel, mit den Spaltungsprodukten der Nucleïne und den Nucleïnsäuren viel beschäftigt, in den letzten Jahren aber sich auch durch Ausbildung analytischer Methoden, auf die er große Sorgfalt verwendete, besondere Verdienste erworben. Dem ehemaligen Mitschüler sei es gestattet, namentlich noch die persönlichen Vorzüge des Verstorbenen, seine harmlose Gutherzigkeit in dankbarer Erinnerung hervorzuheben.

Literatur.

Von den literarischen Neuerscheinungen des letzten Jahres seien hier erwähnt:

S. Fränkel, Deskriptive Biochemie mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Arbeitsmethoden. Wiesbaden, J. F. Bergmann. 17 M.

F. N. Schulz, Allgemeine Chemie der Eiweißstoffe. Stuttgart, F. Enke. 2,70 M.

H. Kunz-Krause, Über den Anteil der Chemie an der Entwickelung der medizinischen Wissenschaften. Leipzig, Tauchnitz.

C. v. Noorden, Handbuch der Pathologie des Stoffwechsels. Berlin, A. Hirschwald. 24 M.

Schwenkenbecher, Kohlehydratgehalt und Nährwert der Speisen. Leipzig, Thieme. 0,60 M.

A. Jolles, Die Fette vom physiologisch-chemischen Standpunkte. Straßburg, Trübner. 71 S. 1,50 ℳ.

Physikalische Chemie und Medizin, Ein Handbuch unter Mitwirkung von Bence, Boruttau, Bottazzi, Frankenhäuser, Höber, A. v. Korányi, A. Loewy, L. Michaelis, Oker-Blom, P. F. Richter, Roloff, K. Spiro, H. Strauss herausgegeben von A. v. Korányi und P. F. Richter. Leipzig, Thieme. Bisher nur der erste Band erschienen!

E. Fischer, Untersuchungen über die Purinbasen (1882—96). Berlin, J. Springer.

A. Oswald, Lehrbuch der chemischen Pathologie. Leipzig, Veit u. Co. 14 ℳ.

E. Spaeth, Die chemische und mikroskopische Untersuchung des Harns. 3. Aufl. Leipzig, Barth. XXIV u. 671 S.

Pavy, Über den Kohlehydratstoffwechsel. Leipzig, W. Engelmann.

H. Tappeiner und A. Jodlbauer, Die sensibilisierende Wirkung fluoreszierender Substanzen. Leipzig, F. C. W. Vogel. 4 ℳ.

Hugo Schulz, Vorlesungen über die Wirkung und Anwendung der unorganischen Arzneimittel. Leipzig, S. Thieme. 8 ℳ.

F. N. Schulz, Praktikum der physiologischen Chemie. 3. verb. Aufl. 112 S. 2,50 ℳ.

H. Hildebrandt, Neuere Arzneimittel, Beziehungen zwischen ihrer chemischen Konstitution und pharmakologischen Wirkung. Leipzig, Akadem. Verlagsanstalt. II u. 168 S. 4,20 ℳ.

J. Horbaczewski, Chemie lekarska, Medizinische Chemie, Teil III, Physiologische Chemie, Heft I. Czechisch. Prag. gr. 8°. VIII u. 434 S. 11,80 ℳ. Teil I u. II. 21,70 ℳ.

S. Arrhenius, Anwendungen der physikalischen Chemie auf die Lehre von den physiologischen Antikörpern. Aus dem Englischen von A. Finkelstein. Leipzig. VII u. 204 S. 7 ℳ.

A. Thiel, Chemisches Praktikum für Mediziner. München 1907. XII. 128 S. 1,60 ℳ.

Oechsner de Coninck, Leçons sur les fermentations. Paris. 119 S. 2,20 ℳ.

W. D. Halliburton, Handbook of Physiology. 8. ed. London. 936 S. 15,50 ℳ.

J. A. u. T. H. Milcoy, Practical Physiological Chemistry. 2. ed. London. 5,20 ℳ.

F. Fuhrmann, Vorlesungen über Bakterienenzyme. Jena. VIII. 136 S. 8,50 ℳ.

P. B. Hawk, Practical Physiological Chemistry. London. 16,50 ℳ.

Aus den von L. Asher und K. Spiro herausgegebenen Ergebnissen der Physiologie seien aus dem Bande 1907 erwähnt die Arbeiten:

A. Noll, Die Sekretion der Drüsenzelle.
A. Ellinger, Die Chemie der Eiweißfäulnis.
W. Hausmann, Die Gewöhnung an Gifte.
W. Pauli, Allgemeine Physiko-Chemie der Zellen und Gewebe.
I. Bang, Biochemie der Zellipoide.
H. Euler, Allgemeine Chemie der Enzyme.

Allgemeines.

Die großen allgemeinen Gesichtspunkte der physiologischen Chemie hat E. Fischer[1]) an einem speziellen Problem gekenn-

[1]) Sitzungsber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1907, S. 35; vgl. auch Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 913.

zeichnet, indem er die Chemie der Proteïne und ihre Beziehungen zur Biologie behandelte. Der künstliche Aufbau von Peptiden bis zum Tetradekapeptid gibt ihm Veranlassung, Geschichte, gegenwärtigen Stand der Chemie, Systematik, Ab- und Aufbau der Eiweißkörper, einen Vergleich künstlicher und natürlicher Peptide und die Rolle von Proteïnen und Fermenten in Biologie, Medizin und wirtschaftlichem Leben zu erörtern.

Über das Chlorophyll hat wieder eine Reihe von Forschern im vergangenen Jahre gearbeitet[1]). Wir heben hier nur heraus, welchen hervorragenden Fortschritt wir wiederum den ausgezeichneten und überraschenden Untersuchungen R. Willstätters[2]) zu danken haben. Durch gelinde Einwirkung von Säuren geht Chlorophyll, das ja eine komplexe Magnesiumverbindung ist, in einen dem Chlorophyll ganz nahestehenden Ester über, der von Alkalien leicht unter Bildung eines Alkohols, $C_{20}H_{40}O$, verseift wird. Dieser Alkohol, „Phytol" genannt, ist ein primärer Alkohol (Geschwindigkeit der Esterbildung), ungesättigt und von verzweigter Kohlenstoffkette. Der saure Bestandteil des Esters ist eine Mischung von zahlreichen, verschieden basischen, gefärbten und löslichen Produkten, aus welcher es mit einer sehr ingeniösen Methode (Fraktionierung mit Salzsäure von verschiedenem Prozentgehalt) gelang, reine „Phytochlorine" und „Phytorhodine" zu erhalten. Von den beiden gelben Begleitern des Chlorophylls hat R. Willstätter[3]) nicht nur die Zusammensetzung und Eigenschaften festgestellt, vom Carotin, $C_{40}H_{56}$, und vom Xantophyll, $C_{40}H_{56}O_2$, er hat es dadurch auch wahrscheinlich gemacht, daß diese Stoffe an der Sauerstoffatmung teilnehmen, da außer dem Kohlenwasserstoff auch das um zwei Sauerstoffatome höhere Oxyd — das vielleicht nicht das Endprodukt der Sauerstoffaufnahme ist — neben dem Chlorophyll vorkommt. Vielleicht stellt das Carotin ein Bindeglied zwischen Terpenen und Phytol dar.

Für die chemische Verwandtschaft des Chlorophylls und Blutfarbstoffs sieht L. Marchlewski[4]) einen weiteren Beweis darin, daß, wie sich aus Hämotoporphyrin das Hämin, aus Phylloporphyrin eine ähnliche Eisenverbindung darstellen läßt; die spektroskopischen Eigenschaften dieses Phyllohämin gleichen denen des Hämins durchaus, nur sind die Bänder mehr nach dem violetten Ende hin verschoben.

Dagegen ist das, was man oft als tierisches Chlorophyll bezeichnet hat, das Heuschreckengrün, nach den Untersuchungen

---

[1]) Vgl. M. Tswett, Biochem. Zeitschr. 5, 6; L. Marchlewski, ibid., S. 344; T. Kózniecoski und L. Marchlewski, Liebigs Ann. d. Chem. 355, 216. — [2]) Mit Ferd. Nocheder, Liebigs Ann. d. Chem. 354, 205. — [3]) Mit W. Mieg, ibid. 355, 1—28. — [4]) Biochem. Zeitschr. 3, 320.

von Hans Przibram[1]) von dem pflanzlichen den chemischen Reaktionen nach total verschieden.

Von den vielfachen Anwendungen physikalischer Chemie auf physiologisch-chemischem Gebiete[2]) seien hier nur die erwähnt, die allgemeines Interesse beanspruchen können. H. Freundlich[3]) hat besonders darauf hingewiesen, daß in der organisierten Welt, wo zu der ungeheuren Fläche der Zellwände die noch weit größere der aufgeschwemmten Teilchen der kolloidgelösten Stoffe hinzukommt, die Adsorption eine besondere Rolle spielen muß. Er weist diese auch bei der Wirkung von Arzneimitteln, Enzymen, Agglutininen und Toxinen nach.

Noch schlagender ist dies Wolfg. Ostwald jun.[4]) gelungen, der die Giftigkeit von Salzlösungen für Süßwassertiere (Gammarus) quantitativ auf Adsorption der Salze seitens der Gewebe zurückführt. Setzt man statt der Adsorptionsformel $a = k.c^m$ vielmehr $t.c^m = k$ (wo $t =$ Lebensdauer der Organismen gesetzt wird), so ergibt sich für Kochsalz- und Rohrzuckerlösungen eine genaue Proportionalität der Giftigkeit $\left(= \frac{1}{\text{Lebenszeit}}\right)$ und der adsorbierten Menge.

H. Bechhold[5]) ist durch Anwendung von Gallerten als Filter für Kolloide zu einer Trennung derselben nach ihrer Teilchengröße gelangt, zu einer „Ultrafiltration", die physiologisch sehr wichtig zu werden verspricht, da die verschiedenen, sonst schwer trennbaren Eiweißstoffe sich gerade bezüglich ihrer kolloidalen Natur sehr verschieden verhalten.

Das haben P. Rona und L. Michaelis[6]) gezeigt, indem sie durch Mastixfällung ein Albumosengemisch in zwei konstante Fraktionen zerlegen konnten, die sich bezüglich der Aussalzbarkeit nicht ebenso different verhielten. Von allgemeinerem Interesse ist, daß bei Gegenwart von Mastix ein Teil der Albumosen in Chloroform, bzw. Alkohol-Chloroform löslich geworden ist[7]). Man gelangt auf diesem Wege zu einer sehr bequemen Methode der Enteiweißung, wenn man die Mastixemulsion in Portionen zur Eiweißlösung zusetzt und bei saurer Reaktion nachher 10 proz. Bittersalzlösung bis zum Auftreten einer deutlichen Flockung beifügt. Noch einfacher gelingt dies durch portionenweises Zusetzen von Kaolin[8]), das Eiweiß adsorbiert, zum größten Teil auch Albumosen, aber nicht Traubenzucker.

---

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 351, 44. — [2]) Vgl. das Kapitel „Fermente". — [3]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 2, 65. Auch separat erschienen. — [4]) Pflügers Arch. 120, 19. — [5]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 2. — [6]) Biochem. Zeitschr. 3, 109. — [7]) Ibid. 4, 11. — [8]) Ibid. 5, 365.

Durch die Übertragung ähnlicher Versuche auf Lecithin- und Cholesterinsuspensionen haben O. Porges und Ernst Neubauer[1]) auch zur hämolytischen Wirkung eine Beziehung ermittelt.

Eine Verwandlung von optisch-inaktivem Trioleïn (Dibromstearinsäuretriglycerid) in ein optisch-aktives Glycerid und eine optisch-aktive Säure (beide rechts drehend!), haben C. Neuberg und E. Rosenberg[2]) mit dem fettspaltenden Ferment des Ricinussamens erreicht und damit eine asymmetrische Spaltung durchgeführt.

Bekanntlich ist es in den letzten Jahren gelungen, mit Hilfe biologischer Methoden Artverwandtschaft bei Tieren festzustellen, woraus sich wichtige Schlußfolgerungen auf zoologischem Gebiete ergaben. Ähnlich ist es W. Magnus und H. Friedenthal[3]) durch Injektion von Pilz-Preßsäften bei Kaninchen gelungen, Präzipitine herzustellen und die Artspezitität höherer pflanzlicher Zellen und ihre Gleichwertigkeit für die Verwandtschaftsreaktionen der Pflanzen zu beweisen.

Für den Gang der Ausscheidung körperfremder Substanzen hat L. Michaelis[4]), unter der Voraussetzung, daß die in jedem Augenblick ausgeschiedene Menge proportional der zirkulierenden Menge ist, die Gleichung hergeleitet:

$$\frac{1}{t_2 - t_1} \cdot ln \frac{a - x_1}{a - x_2} = \text{Konst.,}$$

worin die zur Zeit t ausgeschiedene Menge mit x, die zirkulierende Menge mit $a - x$, a die gereichte Menge usw. sind. In Gemeinschaft mit Th. A. Maass[5]) konnte er aus den Zahlen Rosts für die Borsäure zeigen, daß deren Ausscheidung Stunden hindurch diesem einfachen physikalischen Gesetze folgt.

Am Cilienepithel von Mytilus edulis hat Ralph S. Lillie[6]) antagonistische Wirkungen der Ionen beim kontraktilen Prozeß gefunden, auch hier scheinen Anionen und Kationen auf die Gewebskolloide entgegengesetzte Wirkung (Pauli) zu haben.

Die Frage nach Produktion von freiem Stickstoff scheint durch die Untersuchungen von C. Oppenheimer[7]) und namentlich durch die von A. Krogh[8]) definitiv erledigt zu sein; letzterer konnte bei Puppen, Eiern und Mäusen keine Ausatmung freien Stickstoffs nachweisen und auch zeigen, daß bei der Gärung des Darminhalts im Vakuum kein freier Stickstoff entsteht.

---

[1]) Wien. klin. Wochenschr. 20, 1285. — [2]) Biochem. Zeitschr. 7, 191. — [3]) Ber. d. deutsch. botan. Ges. 25, 337. — [4]) Biochem. Zeitschr. 4, 542. — [5]) Ibid. 5, 1. — [6]) Amer. Journ. of Physiol. 17, 89. — [7]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 47, 240. — [8]) Skandin. Arch. f. Physiol. 18, 364; Zeitschr. f. physiol. Chem. 50, 289.

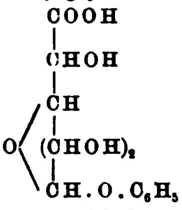
Eine Entstehung von Eiweißsubstanzen durch einen pathogenen Mikroorganismus auf Kosten chemisch definierter Körper wollen J. Galimard und L. Lacomme[1]) beobachtet haben, in dem der Bazillus der grünen Diarrhöe aus Glykokoll Eiweiß (C 44,97, H 8,64, N 11,77, S 1,72 Proz.) aufbauen soll. Inwieweit der tierische Organismus aus den Eiweißspaltungsprodukten Eiweiß aufbaut und Eiweiß umbaut, wird weiter unten erörtert.

Für das Verständnis der Entstehung des Erdöls sind Versuche von C. Neuberg[2]) von Wichtigkeit: Er konnte erstens bei der Verwesung von Proteïnstoffen optisch-aktive Fettsäuren auffinden, in beträchtlicher Menge solche mit verzweigter Kohlenstoffkette (interessant ist, daß normale Buttersäure aus Glutaminsäure unter Desamidierung und CO_2-Abscheidung entsteht: $CO_2H.CH_2CH_2CH(NH_2).CO_2H \rightarrow CO_2H.CH_2CH_2CH_3$!); ihm gelang aber auch ferner beim Erhitzen eines Gemisches von reinster Ölsäure und d-Valeriansäure unter Druck oder bei deren trockener Destillation ein Produkt zu erhalten, das alle Eigenschaften (Drehungsvermögen und -richtung) der natürlichen Naphta besaß.

Freien Äthylalkohol und freien Äthylester fand F. Reach[3]) im tierischen Organismus: Gehirn enthält neben relativ viel Äthylester auch mehr freien Alkohol als die Muskulatur (bis 0,003 Proz.).

Von Vorgängen des intermediären Stoffwechsels sei erwähnt, daß S. Salaskin und Katharina Kowalewski[4]) fanden, daß beim Hunde Phenylharnstoff in p-Amidophenol (bzw. deren Schwefelsäure) übergeht, Oxanilsäure aber als solche ausgeschieden wird.

Die Ausscheidung der Benzoësäure beim Hammel aufzuklären, ist A. Magnus-Levy[5]) durch eine sehr mühsame Untersuchung gelungen. Er fand eine Benzoylglykuronsäure, der folgende Formel:



zukommt. Das in der ausgeschiedenen Hippursäure enthaltene Glykokoll stammt natürlich aus Eiweiß, das wahrscheinlich auch im normalen Stoffwechselglykokoll sich bilden kann. Von 10 benzoylierten Aminosäuren lieferte nur eine unbekannte Aminosäure

[1]) Compt. rend. 143, 1182. — [2]) Sitzungsber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1907, S. 451. — [3]) Biochem. Zeitschr. 3, 326. — [4]) Ibid. 4, 210. — [5]) Ibid. 6, 502, 523, 555.

aus der Leucinfraktion Hippursäure, die anderen wurden nicht angegriffen, während die Formylverbindungen der natürlich vorkommenden (optisch-aktiven) Aminosäuren dies wurden.

Eiweißkörper und Nucleoproteïde.

Einen besonders interessanten Eiweißkörper hat E. Fischer[1]) untersucht, den Faden einer großen Spinne, „Nephila madagascariensis". Diese Seide ist der gewöhnlichen sehr ähnlich, unterscheidet sich von ihr nur durch den Mangel an Seidenleim und den Gehalt an Glutaminsäure (6,1 Tle.); diese Ähnlichkeit ist um so beachtenswerter, als die beiden Sekrete doch aus ganz verschiedenen Organen stammen!

Eine große Anzahl Proteïde hat Th. B. Osborne mit seinen Mitarbeitern der Untersuchung, Reindarstellung und Hydrolyse unterworfen: ich erwähne die Weizenproteïne[2]) Gliadin, Glutenin, Leukosin, von denen letzteres, das den tierischen Proteïnen am meisten ähnelt, fast ausschließlich im Weizenembryo vorkommt, die Proteïne der Ricinusbohne[3]), das Legumin der Erbse[4]), das Excelsin[5]) (Betholletia excelsa, die Paranuß, das Hordeïn[6]) [letzteres wurde auch von A. Kleinschmitt[7]) hydrolisiert, der dessen Nichtidentität mit Gliadin auch feststellte], die Eiweißkörper der Erbse[8]) und das Glycinin aus der Sojabohne[9]).

Hier wären auch die Untersuchungen E. Abderhaldens und seiner Schüler zu erwähnen: Über kristallisiertes Oxyhämoglobin aus Hundeblut[10]) (im wesentlichen Übereinstimmung mit Pferdeoxyhämoglobin), über Lactalbumin[11]) aus Kuhmilch, über Syntonin[12]), über Keratin aus Horn und aus Wolle[13]) (der Glutaminsäuregehalt der Hörner steigt mit dem Alter der Tiere, die Keratine sind also Gemenge), über Ichthylepidin[14]), Blutfibrin und Avenin[15]).

Wichtig ist, daß er (mit C. Funk[16]) bei der Spaltung von Caseïn, entgegen früheren Angaben von F. Kutscher, bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure dieselben Produkte erhielt, wie mit

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 53, 125. — [2]) Mit J. F. Harris und S. H. Clapp, Amer. Journ. of Physiol. 17, 223, 231. — [3]) Mit Lafayette B. Mendel und Js. F. Harris, Zeitschr. f. anal. Chem. 46, 213. — [4]) Mit J. H. Clapp, Journ. of Biol. Chem. 3, 219. — [5]) Mit demselben, Amer. Journ. of Physiol. 19, 53. — [6]) Mit demselben, ibid., S. 117. — [7]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 31, 34. — [8]) Mit Js. F. Harris, Journ. of Biol. Chem. 3, 213. — [9]) Mit J. H. Clapp, Amer. Journ. of Physiol. 19, 468. — [10]) Mit Louis Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chem. 51, 397. — [11]) Mit Hugo Přibram, ibid., S. 409. — [12]) Mit Takaoki Sasaki, ibid., S. 404. — [13]) Mit Arthur Voitinovici, ibid. 52, 348. — [14]) Mit demselben, ibid., S. 368. — [15]) Mit Yuho Hämäläinen, ibid., S. 515. — [16]) Ibid. 53, 19.

25 proz. Schwefelsäure [1]). Sie fanden auch Anhydride von Dipeptiden auf: Leucinimid, l-Phenylalanyl-d-alaninanhydrid und wahrscheinlich l-Leucyl-d-valinanhydrid, von denen es aber sehr fraglich gelassen wird, ob sie im Eiweiß vorgebildet sind.

Von einzelnen Proteïnen, die genauer untersucht wurden, erwähne ich das Milznucleoproteïd, das P. A. Levene und J. A. Mandel [2]) hydrolysierten, das Nucleoproteïd der Placenta, das M. Savaré [3]) darstellte und auf Purinbasen und Pentosen untersuchte, das Neurokeratin, das A. Argiris [4]) bearbeitete, und das „Koilin", welch letzteres die Cuticula des Vogelmagens bildet. Letzteres kann wegen des Fehlens der Cystingruppe nicht zu den Keratinen gerechnet werden, ist aber nach den eingehenden Untersuchungen von K. B. Hofmann und Fr. Pregl [5]) auch kein echtes Eiweiß, sondern ein Albuminoid sui generis.

Rich. Burian hat vor einiger Zeit [6]) eine Kuppelung zwischen Adenin und Diazokörpern erzielt, ihm ist dann der Nachweis gelungen, daß es das N-Atom 7 des Purinringes

```
      1   6
     /N—C
    /    |  7 /
 2C(   5C—N<
    \    |   >C8
     \N—C—N/
      3  4  9
```

ist, an das sich der Diazoring anlagert. Da die Nucleïnsäure keine Verbindung mit der Diazobenzolsulfosäure liefert, hält Burian [7]) es für erwiesen, daß Guanin und Adenin durch Vermittelung des N-Atoms 7 mit dem Rest der Nucleïnsäure in Verbindung stehen und hält dies auch gegen Einwände H. Steudels [8]) aufrecht. Burian [9]) konnte auch zeigen, daß durch Zersetzung von Purinbasen-Kohlehydratgemengen mit 30—40 proz. Schwefelsäure Pyrimidine entstehen, doch läßt er es nach eingehender Kritik unentschieden, ob das bei der Zersetzung der Nucleïnsäuren auftretende Cytosin ein primäres oder ein von den Purinbasen abstammendes sekundäres Spaltungsprodukt ist (s. unten).

Koagulation der Eiweißstoffe unter der Wirkung des ultravioletten Lichtes haben G. Dreyer und O. Hanssen [10]) für Serumalbumin, Eialbumin, Globulin, Fibrinogen, Vitellin festgestellt, nicht für Syntonin, Caseïn oder Pepton.

---

[1]) P. A. Levene und C. A. Alsberg fanden (Biochem. Zeitschr. 4, 312), daß Gelatine und Gelatosen von Schwefelsäure leichter angegriffen werden als Kaseïn und Edestin, die Peptide des Körpers sind also resistenter als jene der Gelatine! — [2]) Biochem. Zeitschr. 5, 33. — [3]) Hofmeisters Beitr. 11, 73. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 54, 86. — [5]) Ibid. 52, 448. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 696. — [7]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 51, 425. — [8]) Ibid., S. 425. — [9]) Ibid., S. 483. — [10]) Compt. rend. 145, 234, Sep.-Abdr.

Unter der Einwirkung der Radiumstrahlen koaguliert Vitellin, aber nicht Globulin und Fibrinogen.

Die Hitzekoagulation hat W. Pauli[1]) untersucht und die Reihenfolge der überwiegend wirkenden Anionen festgestellt.

Nach der Einwirkung von Bromlauge auf Caseïn fanden Zd. H. Skraup und R. Witt[2]) unter den Histonbasen kein Arginin mehr, relativ viel n-Valeriansäure (aus n-Leucin?) und auch Bernsteinsäure.

Das durch salpetrige Säure aus Globulin gewonnene Desamidoglobulin[3]) weicht nur wenig von der Muttersubstanz ab, es steht dies mit der Tatsache im Einklang, daß auch sonst das Globulin viel schwerer angreifbar ist als das Caseïn.

Aus dem Eigelb haben, wie anhangsweise hervorgehoben werden soll, M. Stern und H. Thierfelder[4]) durch sehr mühselige Untersuchungen drei Phosphatide isoliert, ein äther- und alkohollösliches mit dem Verhältnis P:N = 1,16, ein alkoholweniglösliches mit dem Verhältnis P:N = 1:0,77, und ein ätherweniglösliches mit dem Verhältnis P:N = 1:1,9, welch letzteres also ein Diaminomonophosphatid ist.

Spaltungsprodukte der Eiweißkörper.

Daß im Darmkanal die Möglichkeiten einer vollständigen Eiweißspaltung gegeben sind und daß das Hinzufügen von Erepsin zu den anderen Fermenten die Vollständigkeit der Eiweißspaltung bewirke, hat O. Cohnheim[5]) wahrscheinlich gemacht, denn er konnte durch die aufeinanderfolgende Wirkung der Verdauungsfermente aus dem Eiweißkörper des Fleisches ebensoviel Arginin abspalten wie durch Säurehydrolyse.

Nach den Untersuchungen von E. Abderhalden, L. Baumann und S. London[6]), die an Gliadin angestellt wurden, verläuft die Eiweißverdauung in drei Etappen, im Magen, wo es nicht zur Bildung von Aminosäuren kommt, im Duodenum, wo Pankreas- und Darmsaft, und in den übrigen Darmabschnitten, wo die Darmsaftfermente völlig zur Geltung kommen.

Den Abbau des Edestins durch Pankreassaft allein und durch Magensaft und Pankreassaft haben E. Abderhalden und A. Gigon[7]) miteinander verglichen, in allen Fällen war die Verdauung bei dem Versuche am meisten vorgeschritten, der während der ganzen Dauer der Pankreaswirkung unterworfen war. Wiederum zeigte sich, daß der Abbau der Proteïne stufenweise erfolgt und nicht

[1]) Hofmeisters Beitr. 10, 53. — [2]) Monatshefte f. Chem. 28, 605. — [3]) Ibid., S. 625. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 53, 370. — [5]) Ibid. 51, 415. — [6]) Ibid., S. 384. — [7]) Ibid. 53, 119.



alle Aminosäuren gleichmäßig rasch abgespalten werden, das gesamte Tyrosin wird viel früher frei als z. B. die Glutaminsäure, das konnten E. Abderhalden und C. Voegtlin[1]) auch bei der Pankreasverdauung des Caseïns zeigen.

Die von F. Hofmeister und seinen Schülern ausgebildete Methode, in ammonsulfatgesättigter Lösung mit ammonsulfatgesättigten Reagentien zu fraktionieren, ist von H. G. Raper[2]) auf die durch Jodquecksilberkalium fällbaren Peptone des Blutalbumins angewandt worden und hat zur Isolierung wohlcharakterisierter Verbindungen geführt, deren Studium für das Verständnis der Verdauung besonderes verspricht.

Bildung von Polypeptiden bei der Hydrolyse der Proteïne haben namentlich E. Fischer und E. Abderhalden[3]) konstatieren können, und dabei durch Verwendung der Naphtalinsulfoverbindungen auch die Strukturfragen lösen können. Sie fanden bei partieller Hydrolyse von Seidenfibroin und Elastin: Glycyl-d-alanin, Kombinationen von Glykokoll mit l-Tyrosin und mit l-Leucin, d-Alanyl-l-leucin und eine Kombination von Glykokoll mit Valin (Glycylvalinanhydrid) bzw. d-Alanin mit Prolin; aus Gliadin erhielten sie l-Leucyl-d-glutaminsäure. Besonderes Interesse verdient ein aus Seidenfibroin gewonnenes Tetrapeptid, das aus Glykokoll, d-Alanin und l-Tyrosin zusammengesetzt ist, es zeigt die Fällungsreaktionen der Albumosen; es scheint also, als ob die Fällbarkeit durch Ammonsulfat in hohem Grade durch die Natur der in der Molekel enthaltenen Aminosäuren, im vorliegenden Falle durch das l-Tyrosin, bedingt ist.

Auf sehr einfachem Wege, durch Fällung mit Uranylacetat nach Pepsinverdauung, hat A. Reh[4]) aus Caseïn eine Polypeptidphosphorsäure (Paranucleïnsäure) isoliert und hydrolisiert. Sie verdient besonderes Interesse, da wir in ihr den phosphorhaltigen Komplex des Caseïns vor uns haben.

Für die Isolierung der Aminosäuren eigne sich, wie C. Neuberg und E. Rosenberg[5]) durch Reindarstellung der Verbindungen wiederum gezeigt haben, besonders die α-Naphtylisocyanatmethode. Sie ist mit Vorteil in den Fällen anzuwenden, in denen nur eine Aminosäure zu erwarten ist; aus den Isocyanatverbindungen können die Aminosäuren durch Erhitzen mit Barytwasser regeneriert werden.

Von einzelnen Untersuchungen über Aminosäuren[6]) erwähnen wir:

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 53, 315. — [2]) Hofmeisters Beitr. 9, 168. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3544. — [4]) Hofmeisters Beitr. 11, 1. — [5]) Biochem. Zeitschr. 5, 456. — [6]) Bezüglich der wichtigen Untersuchungen E. Fischers über Polypeptide müssen wir auf den rein chemischen Teil dieses Jahrbuches verweisen.



Derivate des inaktiven Valin haben E. Fischer u. J. Schenkel [1]) kennen gelehrt;

das l-Serin, das man bisher wegen seiner Leichtlöslichkeit übersehen hat, hat E. Fischer [2]) aus der Seide isoliert.

Die Mengenverhältnisse des Cystin hat Hans Buchiala [3]) in verschiedenen Hornsubstanzen festgestellt (in Menschenhaaren bis 14,53 Proz.).

Das Isoleucin ist von seinem Entdecker E. Ehrlich [4]) nicht nur durch seine Umsetzungen, sondern auch durch folgende Synthese als α-Amino-β-methyl-β-allylpropionsäure, $\frac{CH_3}{C_2H_5}>\overset{*}{C}H.\overset{*}{C}H(NH_2)CO_2H$, erwiesen worden: d-Amylalkohol wurde zu d-Valeraldehyd oxydiert, dieser nach Anlagerung von Blausäure und Ammoniak verseift.

Das Isoleucin ist die erste bisher mit Sicherheit bekannte natürliche Aminosäure mit zwei asymmetrischen C-Atomen, von denen das eine durch Verzweigung der C-Kette gebildet wird.

Das Histidin hat F. Knoop [5]) zu Imidazolglyoxylsäure, Imidazolcarbonsäure, Imidazol und Imidazolessigsäure abgebaut und damit als β-Imidazolalanin:

```
       CH
      /  \\
    NH    N
     |    |
    CH===C—C—CH2—CH(NH2)COOH
```

neuerdings [6]) erwiesen.

Besonders eingehend ist das Tryptophan studiert worden: neben den Angaben von R. A. Allers [7]), der wie C. Neuberg [8]) es inaktiv fand, sei erwähnt, daß letzterer daraus zwei Bromkörper, einen roten von der Zusammensetzung $C_{11}H_{11}N_2O_2Br$, und einen gelben von der Zusammensetzung $C_{11}H_{11}N_2O_2Br_3$ dargestellt hat. Die Konstitution des Tryptophan wurde von A. Ellinger und C. Flamand [9]) als die des Indolalanin (II) erkannt, denn es gelang, das Azlacton (I) in Indolyl-α-benzoylaminoacrylsäure, $C_8H_6N.CH:C(CO_2H)NH.COC_6H_5$, und dieses durch Reduktion und Verseifung in Indolalanin überzuführen:

```
                                               C—CH2.CH(NH2).CO2H
     C8H6N.CH:C.N:C.C6H5                      /  \\
I.         |       |          —>    II. C6H4    CH
           OC——————O                          \  /
                                               NH
```

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 354, 12. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1501. — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 52, 474. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2538. — [5]) Hofmeisters Beitr. 10, 111. — [6]) Vgl. dieses Jahrb. XIV, S. 244 (1904). — [7]) Biochem. Zeitschr. 6, 272. — [8]) Ibid., S. 276. — [9]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3029.

Als Nebenprodukt bei der Verdauung des Caseïns erhielten E. Abderhalden und M. Kempe[1]) einen Körper, $C_{11}H_{12}O_3N_2$, der vermutlich ein Oxytryptophan darstellt.

Um eine Übersicht über den Aminosäurenvorrat bei Fleisch- und Pflanzenfressern zu erhalten, bestimmten E. Abderhalden, A. Gigon und Ed. Strauss im gesamten Organismus einiger Tierarten Glykokoll und Glutaminsäure. Sie fanden auf 100 g Eiweiß bei:

	Glykokoll in Gramm			Glutaminsäure in Gramm		
Katzen	3,34	2,97	3,29	12,45	13,97	12,77
Kaninchen . .	2,33	3,27	—	14,41	13,97	—
Hahn	3,05	—	—	12,02	—	—

also keine wesentlichen Unterschiede, so daß der Unterschied beider Tierarten in ihrer Fähigkeit, Hippursäure zu bilden, nicht auf eine Differenz der Zusammensetzung der Gewebe bezogen werden kann.

Die Spaltung der Nucleïnsäuren aus Thymus und aus Heringssperma spricht nach H. Steudel[2]) dafür, daß eine Tetrametaphosphorsäure vorliegt, die jedem P-Atom entsprechend eine Kohlehydratgruppe besitzt, an diese wäre je ein Molekel Guanin, Adenin, Thymin und Cytosin gebunden. Diese Anschauung führt zu der Formel $C_{43}H_{57}N_{15}O_{30}P_4$. Demgegenüber hält jedoch O. Schmiedeberg[3]) auf Grund eines sehr großen Analysenmaterials, das er und seine Schüler in jahrelanger, mühseliger Arbeit gewonnen haben, an der alten Formel $C_{40}H_{56}N_{14}O_{16}$, $2\,P_2O_5$ fest.

Nach W. Jones und C. Austrian[4]) enthält Thymusnucleïnsäure Guanin und Hypoxanthin, den Molekulargewichten der beiden Basen entsprechend, wie sich aus der Fermenthydrolyse ergibt, während das bei heftigeren Spaltungsversuchen entstehende Xanthin aus Guaningruppen entsteht.

Steudel[5]) hat aus der Fischspermanucleïnsäure als Chininsalz eine Epizuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, bei Oxydation mit Salpetersäure isoliert.

Die Konstitution der Inosinsäure haben gleichzeitig und unabhängig voneinander C. Neuberg und B. Brahm[6]) und Fr. Bauer[7]) ermittelt: Sie zerfällt nach folgender Gleichung in Phosphorsäure, Hypoxanthin und Pentose: $C_{16}H_{13}N_4PO_8 + 2\,H_2O = C_5H_4N_4O + H_3PO_4 + C_5H_{10}O_5$; die Pentose ist nach

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 52, 207. — [2]) Ibid. 53, 14. — [3]) Arch. f. experim. Path. u. Pharm. 57, 309. — [4]) Journ. of Biol. Chem. 3, 1. — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 50, 538; 52, 62. — [6]) Biochem. Zeitschr. 5, 438. — [7]) Pflügers Arch. 109, 440.

Bauer d-l-Arabinose, nach **Neuberg** und **Brahm** l-Xylose, die Konstitution der Säure also:

```
(3)N——C(4)—N(9)
   ‖     ‖     ⟩CH(8)
(2)CH  C(5)—N(7)   OH
   |     |       ⟩P⟨
(1)N——CO(6)  O    O
                    \
                     CH
                     |   \
                   (CHOH)₂  O
                     |   /
                     CH
                     |
                     CH₂OH
```

Verdauung und Verwertung von Eiweiß und seinen Spaltungsprodukten.

Die Tatsache, daß der **Leim** bei der Hydrolyse einige Gruppen nicht enthält, die dem nativen Eiweiß zukommen, und dieses auch im Stoffwechsel nicht vollwertig ersetzen kann, hatte M. **Kauffmann**[1]) zu Versuchen geführt, in denen er eine **Erhöhung des Ersatzwertes durch Zusatz von Tryptophan und Tyrosin feststellen** konnte. P. **Rona** und W. **Kaufmann**[2]) erzielten nicht das gleiche Resultat; E. **Abderhalden** und B. **Bloch**[3]) erhielten zwar bei einem Alkaptonuriker ein günstigeres Resultat, das aber den Verfassern selber nicht eindeutig zu sein scheint.

Den **Ort des Eiweißabbaus im Organismus** hat E. **Freund**[4]) in besonders wichtigen Untersuchungen studiert: er fand, daß das **Pfortaderblut nicht koagulierbare abbaufähige Proteïne** enthält, die stets — auch im Hungerzustand — aus der **Darmverdauung** stammen. Den Abbau besorgen nach **Freund** dann die Leberzellen.

Nach Ch. **Inagaki**[5]) sind Leukocyten, Zellsubstanz aus Knochenmark und Nucleohiston aufnahmefähig für **Albumosen**; daß letztere unter besonderen Bedingungen auf der Höhe der Verdauung im Blute vorkommen, konnte L. **Borchardt**[6]) zeigen, als er leicht nachweisbare Albumosen, nämlich Elastinalbumosen, in den Organismus einführte.

A. **Danielewski** hat bekanntlich zuerst gezeigt, daß die peptischen Verdauungsprodukte unter dem Einfluß von Lab in

[1]) Pflügers Arch. 109, 440. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 50, 263. — [3]) Ibid. 53, 464. — [4]) Zeitschr. f. experim. Ther. 4, 1. — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 50, 449. — [6]) Ibid. 51, 506.

besondere Eiweißkörper, „Coagulosen“, übergehen [1]). Nach den Untersuchungen von A. Lawrow [2]) existieren mindestens zwei Typen von „coagulosogenen“ Substanzen, solche vom Typus der Albumosen und solche vom Typus der polypeptidartigen Verbindungen. Daß die Plasteïne von ihrem Ausgangsmaterial wesentlich verschieden sind, hat besonders L. Rosenfeld [3]) gezeigt durch Vergleichung der Stickstoffverteilung von Caseïn und Caseïnoplasteïn.

Wie infolge der neueren Methodik die Frage des Abbaus des Eiweißes in zahlreicheren Untersuchungen gefördert worden ist, so auch die umgekehrte nach der Assimilation des Nahrungseiweißes im tierischen Organismus; aus den Untersuchungen von E. Abderhalden, C. Funk und E. S. London [4]) ergibt sich, daß der Aufbau zum körpereignen Eiweiß aus dem abgebauten Eiweiß höchst wahrscheinlich direkt in der Darmwand erfolgt, daß hierbei auch tief abgebautes Eiweiß benutzt werden kann (E. Abderhalden und B. Oppler [5]), ohne daß bisher eine Umwandlung von Aminosäuren ineinander nachweisbar wäre (Abderhalden und Kempe [6]). In den Kreislauf eingeführte Aminosäuren (speziell d-Alanin) ließen sich im Blute als zirkulierend nachweisen (E. Abderhalden, A. Gigon und E. S. London [7]).

Kohlehydrate und deren Enzyme.

Daß die Leber aus einfachen Kohlehydraten (Dextrose, Lävulose, Galaktose) wie auch aus Glycerin Glykogen zu bilden vermag, dies aber aus Rohrzucker, Milchzucker, kohlehydratfreiem Eiweiß und Aminosäuren nicht vermag, hat K. Grube [8]) neuerdings an Schildkröten gezeigt [9]). Dagegen hat E. Pflüger [10]) es sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Leber selbst bei vollkommener Entziehung der Nahrung bis zum Hungertode fortfährt Glykogen zu bilden. So hat es dieser ausgezeichnete Forscher [11]), auf dessen Förderung der analytischen Technik nur verwiesen werden kann, damit auch annehmbar gemacht, daß, wie bei Fröschen, auch bei Warmblütern bis zum Hungertode fortwährend Glykogen neu aus Eiweiß oder aus Fett gebildet wird.

---

[1]) Vgl. J. Lukormick, Zur Kenntnis der Plasteïne, Hofmeisters Beitr. **9**, 205. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **51**, 1; **53**, 1. — [3]) Hofmeisters Beitr. **9**, 215. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **51**, 264; **54**, 80. — [5]) Ibid. **51**, 226. Über N-Retention beim wachsenden Hund bei Verfütterung von vollständig abgebautem Fleische vgl. E. Abderhalden und P. Rona, Ibid. **52**, 507. — [6]) Ibid. **53**, 398. Eine Synthese von Proteïn mit Pepsin bzw. Trypsin glauben A. E. Taylor und T. B. Robertson erwiesen zu haben (Journ. of Biol. Chem. **3**, 87, 95). — [7]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **53**, 113. — [8]) Pflügers Arch. **118**, 1. — [9]) Bezüglich des Inosits vgl. P. Mayer, Biochem. Zeitschr. **2**, 393. — [10]) Pflügers Arch. **119**, 117. — [11]) Ibid. **120**, 253.

Bei Selachoiden hat F. Bottazzi[1]) während des Fastens ein Schwinden des Glykogens und eine Zunahme des Fettes beobachtet, die er beide in ursächlichen Zusammenhang bringt.

Besonders interessant ist das Verhalten des Glykogens beim heterothermen Tier (E. Weinland und M. Riehl[2]): beim winterschlafenden Murmeltier ist der Glykogengehalt während der Schlafperiode konstant, aber während des Aufwachprozesses, in dem kurzen Zeitraume von einigen Stunden, wird reichlich Glykogen, namentlich in der Leber, verbrannt.

Aus dem Chitin haben O. v. Fürth und E. Scholl[3]) Nitrochitine dargestellt, Salpetersäureester, die in ihrem Verhalten gewisse Analogien mit den Nitrocellulosen zeigen.

Ein physiologisch und technisch wichtiges Problem hat C. Neuberg[4]) gelöst, indem er mit Hilfe von Emulsin Raffinose zu Rohrzucker und d-Galaktose abbaute. Letztere wurde von W. Alberda van Ekenstein und J. J. Blanksma[5]) bei der Hydrolyse der schleimigen Umhüllung der Froscheier gefunden.

Über das Verhalten des Glykosamins im Tierkörper liegen zwei Untersuchungen vor: während es aus den von Kurt Meyer[6]) über das Acetylglykosamin wahrscheinlich wird[7]), daß es beim diabetischen Tier nicht zur Bildung von Glykose beiträgt, hat K. Stolte[8]) den Abbau des Glykosamins selbst untersucht. Er fand, daß sich daraus in Lösung leicht das Lävulosazin bildet (I). Da letzteres bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd Pyrazin-2,5-dicarbonsäure (II) bildet, ist es also als 2,5-Ditetraoxybutylpyrazin (I) aufzufassen:

$$\begin{array}{l} \text{CHO} \quad \quad \text{CH}(NH_2).C_4H_9O_4 \\ | \quad \quad \quad \quad | \\ C_4H_9O_4\text{—CH}(NH_2) \quad \text{CHO} \end{array} \longrightarrow \text{I.} \quad \begin{array}{c} N \\ \text{CH} \quad \text{C}.C_4H_9O_4 \\ C_4H_9O_4.\text{C} \quad \text{CH} \\ N \end{array}$$

$$\longrightarrow \text{II.} \quad \begin{array}{c} N \\ \text{CH} \quad .\text{C.COOH} \\ \text{COOH.C} \quad \text{CH} \\ N \end{array}$$

Bezüglich der gepaarten Glykuronsäuren seien zwei wichtige Tatsachen erwähnt: E. Salkowski und C. Neuberg[9])

---

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [2] 16, 514. — [2]) Zeitschr. f. Biol. 50, 75. — [3]) Hofmeisters Beitr. 10, 188. — [4]) Biochem. Zeitschr. 3, 519. — [5]) Chem. Weekblad 4, 407. — [6]) Hofmeisters Beitr. 9, 134. — [7]) Vgl. J. Forschbach, dieses Jahrb. XVI (1906). — [8]) Ibid. XI, S. 19 (1901). — [9]) Biochem. Zeitschr. 2, 307.

haben die synthetische und die natürliche Phenolglykuronsäure miteinander verglichen und dabei nachgewiesen, daß die nach Phenolfütterung ausgeschiedene Säure als β-Phenolglucosid der d-Glykuronsäure zu betrachten ist von der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_7$ und der Formel:

```
  /‾‾‾‾C.H.O.C6H5
 /     |
/    HC.OH
O      |
\   OHCH
 \     |
  \____C.H
       |
    H.COH
       |
      COOH
```

A. Magnus[1])-Levy zeigte, daß bei der Paarung mit optischaktiven Verbindungen der Organismus keinen beträchtlichen Unterschied zwischen der d- und l-Form macht (Campher, Borneol), die stereoisomere Verschiedenheit also überhaupt ohne Einfluß auf den Umfang der Paarung mit Glykuronsäure im Tierkörper ist.

Eine Beziehung zwischen Kohlehydrat- und Eiweißstoffwechsel, ein Ineinandergreifen des Eiweiß- und Kohlehydratabbaus, gelang K. Spiro[2]) dadurch nachzuweisen, daß er nach intravenöser Einführung von Glykokoll und Fruktose im Harn das Auftreten von 2,5-Pyrazindicarbonsäure feststellen konnte.

Erwähnt mag endlich werden, daß E. Pflüger[3]) nach Aufhebung der nervösen Beziehungen zwischen Duodenum und Pankreas bei erhaltener Blutzirkulation an Fröschen Diabetes auftreten sah.

Fette, Cholesterin, Lecithin (Lipoide) und deren Fermente.

Für die fermentative Fettspaltung hat E. Hoyer[4]) die Notwendigkeit einer gewissen optimalen Säuremenge nachgewiesen, höhere Säuremengen haben weder einen begünstigenden noch einen schädigenden Einfluß. Die in den Samen entstehende Säure ist zum großen Teile Milchsäure; geringe Mengen von Mangansulfat aktivieren die Wirksamkeit des Enzyms sehr bedeutend.

Auch im Darmsaft ist nach W. Boldyrew[5]) eine Lipase vorhanden, die aber viel schwächer und langsamer wirkt als die

[1]) Biochem. Zeitschr. 2, 319. — [2]) Hofmeisters Beitr. 10, 277. — [3]) Pflügers Arch. 119, 227. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 50, 414. — [5]) Ibid., S. 394. Es scheint nach Boldyrew ein Unterschied im Verhalten des unteren gegen den oberen Darmabschnitt zu bestehen.

Pankreaslipase und in ihrer fettspaltenden Wirkung durch Galle gar nicht gefördert wird.

Die im Dermoidcystenfett bisher als „Cetylalkohol" angesehene Substanz ist nach F. Amseder[1]): Eikosylalkohol, $C_{20}H_{42}O$, der bei der Oxydation Arachinsäure liefert.

Eine Neubildung höherer Fettsäuren konnte P. Saxl[2]) bei der Autolyse unter P-Zusatz, auch nach Zufügen von Zucker, nicht nachweisen: bei der „Zellverfettung" nach Phosphorvergiftung handelt es sich nicht um eine chemisch nachweisbare Fettvermehrung, sondern nur um ein histologisches Sichtbarwerden von schon vorhandenem Fett.

Für die Gruppe der Lecithine, die man bisher mit Thudichum als „Phosphatide" bezeichnet, hat A. Erlandsen[3]) durch seine Untersuchungen über die lecithinartigen Substanzen des Myocardiums und der quergestreiften Muskeln eine grundlegende Untersuchung veröffentlicht. Er isolierte aus dem Herzmuskel eine Reihe komplexer Verbindungen, die Glycerinphosphorsäure in ätherartiger Verbindung mit einer oder mehreren basischen Radikalen und einem oder mehreren Fettsäureradikalen enthalten. Er teilt sie ein nach dem Verhältnis N:P als: 1. Monamino-Monophosphatide (N:P = 1:1), 2. Monamino-Diphosphatide (N:P = 1:2). 3. Diamino-Monophosphatide (N:P = 2:1). 4. Diamino-Diphosphatide (N:P = 2:2). Die erste Gruppe, die Kephalin-Lecithingruppe, ist die verbreitetste im Organismus, zu ihr gehört das Lecithin, $C_{48}H_{80}NPO_9$ (!) Zu den Monamidodiphosphatiden das Cuorin, $C_{71}H_{125}NP_2O_{21}$. Er fand im Herzen ein Diaminophosphatid, das sich mit $2\,CdCl_2$ als $C_{40}H_{75}N_2PO_{12}, 2\,CdCl_2$ isolieren ließ.

Ansatz von Lecithin und sein Verhalten im Organismus hat G. Franchini[4]), sein Vorkommen und seinen Gehalt im Knochenmark haben S. W. Otolski[5]) und W. Glikin[6]) untersucht. Aus den für die Lehre von der Hämolyse sehr wichtigen Untersuchungen von Pr. Kyes[7]), sei an dieser Stelle nur hervorgehoben, daß es sich bei der Bildung der Schlangengiftlecithide um einen synthetischen Prozeß handelt, das Lecithin ist in dem wirksamen Produkt nicht mehr als solches, sondern als Monofettsäurelecithin enthalten.

Auf die chemischen Untersuchungen von A. Windaus[8]) zur Konstitution des Cholesterin kann hier nur hingewiesen werden, dagegen mag herangezogen werden, daß J. Lifschütz[9]) aus den

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 50, 121. — [2]) Hofmeisters Beitr. 10, 447. — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 51, 71. Vorher da nicht erschienen. — [4]) Biochem. Zeitschr. 6, 210. — [5]) Ibid. 4, 124. — [6]) Ibid., S. 235. — [7]) Ibid., S. 99. — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2637. — [9]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 53, 140.



Fettgebilden des Blutes und den Knochen Oxydationsprodukte des Cholesterins nachgewiesen hat: [Oxycholesterin, $C_{26}H_{42}(OH)_2$ bzw. dessen ätherartige Vorstufe $(C_{26}H_{43}O)_2O$].

Blut.

Die physikalisch-chemischen Bindungsverhältnisse des Kochsalzes und Traubenzuckers haben L. Asher und R. Rosenfeld[1]) untersucht und gefunden, daß beide frei gelöst im Blute vorkommen, was E. Pflüger[2]) allerdings nicht für bewiesen ansieht. Aber auch aus den Untersuchungen von P. Mayer[3]) über das Blutjekorin geht hervor, daß die Anschauung von der Bindung des Traubenzuckers im Blute bisher keinen festen Stützpunkt hat. Der Gehalt daran ist nach G. Embden, H. Lüthje und E. Liefmann[4]) von der Außentemperatur abhängig: Der in der Kälte vermehrte Blutzuckergehalt wird von den Autoren als der Ausdruck eines vermehrten Kohlehydrattransportes in die peripheren Verbrennungsstätten aufgefaßt.

Die Viskosität des Blutes ist nicht nur im venösen und arteriellen Gebiet verschieden (dort größer), sie sinkt auch bei Nahrungsentziehung und steigt bei Fleischfütterung nach R. Burton-Opitz[5]).

Einen schon früher von Chabrié beobachteten schwer koagulablen Eiweißkörper des Blutes hat W. H. Howell[6]) untersucht, er faßt ihn als ein mit Lecithin oder einem lecithinartigen Komplex verbundenes Albumin auf.

Besonders eingehend haben sich natürlich wieder eine Reihe von Forschern mit dem Blutfarbstoff beschäftigt. Zunächst sei erwähnt die methodisch sehr wichtige Arbeit von L. Lewin, A. Miethe und E. Stenger[7]) über die durch Photographie nachweisbaren spektralen Eigenschaften der Blutfarbstoffe (und anderer Farbstoffe des tierischen Körpers), weil durch die photographische Aufnahme nicht nur eine exakte Lagebestimmung spektraler Absorptionen, sondern auch die Fixierung der violetten und ultravioletten Teile des Spektrums ermöglicht wird.

Der Altmeister der Hämoglobinforschung, G. Hüfner, hat in Gemeinschaft mit E. Gautsch[8]) das Molekulargewicht des Pferdehämoglobins als 15115, des Rinderhämoglobins als 16321 mit Hilfe des osmotischen Drucks bestimmt und damit einen weiteren Beweis dafür erbracht, daß ein Molekül Oxyhämoglobin

---

[1]) Biochem. Zeitschr. 3, 335. — [2]) Pflügers Arch. 117, 217. — [3]) Biochem. Zeitschr. 1, 81; 4, 545. — [4]) Hofmeisters Beitr. 10, 265. — [5]) Pflügers Arch. 119, 359. — [6]) Amer. Journ. of Physiol. 17, 280. — [7]) Pflügers Arch. 118, 80. — [8]) Engelmanns Arch., S. 209.

aus einem Molekül Hämoglobin und einem Molekül Sauerstoff zusammengesetzt ist.

Nach Hans Aron[1]) ist unter gleichen äußeren Bedingungen der Eisengehalt des normalen Blutes eine spezifisch konstante Größe, nach Aron ist höchstwahrscheinlich auch in dem im Körper kreisenden Blut neben Hämoglobin und Oxyhämoglobin ein mehr oder minder großer Anteil Methämoglobin vorhanden.

Daß sich ein dem Sulfhämoglobin sehr ähnliches Selenhämoglobin darstellen läßt, haben T. W. Clarke und W. H. Hurtley[2]) zeigen können.

Derivate des Hämins mit Phenylhydrazin und Bromphenylhydrazin hat O. v. Fürth[3]) dargestellt. W. Küster ist es in Gemeinschaft mit K. Fuchs[4]) gelungen, ein Derivat des Hämins zu gewinnen, $C_{36}H_{36}O_3N_4$, das sie als Monoäthylester einer Anhydrohämaterinsäure bezeichnen.

Demselben Forscher ist es in Fortsetzung früherer Untersuchungen nicht nur gelungen[5]), aus Hämopyrrol Methyläthylmaleïnsäureimid, $C_7H_9O_2N$, zu gewinnen, er konnte auch wahrscheinlich machen, daß das Hämopyrrol ein Gemisch von zwei Pyrrolderivaten ist, von denen das eine („saure") als $\beta\beta'$-Methyläthylpyrrol, das andere, rein basische, ein $\beta\beta'$-Methyläthylpyrrolin oder ein α,β'-Dimethyl-β-äthylpyrrol oder -pyrrolidin ist.

Daß Cholesterin nicht nur in Form seiner Ester, sondern auch frei oder sehr locker gebunden in Blei vorkommt, hat E. Letsche[6]) gezeigt. Nach den Versuchen von G. Klemperer und H. Umber[7]) scheint es namentlich bei der sog. „diabetischen Lipämie" vermehrt vorzukommen.

Die Auflösung roter Blutkörperchen, „Hämolyse", durch chemisch wohl definierte Substanzen bzw. physikalische Agentien, ist von einer Reihe von Forschern durchforscht worden, wir erwähnen die Arbeiten von H. Fühner und E. Neubauer[8]), Georges Dreyer und O. Hanssen[9]), A. J. J. Vandevelde[10]), G. Bayer[11]) und H. Noguchi[12]).

Leber und Galle.

Die umfangreiche Tätigkeit der Leber im Stoffwechsel läßt sich nach A. Schittenhelm und J. Schmid[13]) am besten für den Ablauf des Nucleïnstoffwechsels zeigen, denn sie fanden

---

[1]) Biochem. Zeitschr. 3, 1. — [2]) Journ. of Physiol. 36, 62. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 351, 1. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2021. — [5]) Ibid., S. 2017. — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 53, 31. — [7]) Zeitschr. f. klin. Mediz. 61, 145. — [8]) Archiv f. exper. Path. u. Pharm. 56, 333. — [9]) Biochem. Zeitschr. 5, 358. — [10]) Bull. Soc. Chim. belg. 21, 293. — [11]) Biochem. Zeitschr. 5, 368. — [12]) Ibid. 6, 185. — [13]) Zeitschr. f. exper. Path. u. Ther. 4, 432.

in der Schweineleber eine Nuklease, ein desamidierendes Ferment, eine Xanthinoxydase und ein urikolytisches Ferment.

Auch für die Verarbeitung der Aminosäuren ist die Leber nach K. Glaessner[1]), selbst unter pathologischen Verhältnissen, geeignet, und nur bei schweren destruierenden Prozessen läßt sich eine Verminderung dieser Tätigkeit erkennen.

Für die Autolyse der Leber konnten E. Abderhalden und O. Prym[2]) zeigen, daß der Eiweißabbau außerordentlich langsam verläuft; wenn auch die Biuretreaktion auffallend früh verschwindet, so bleiben doch Wochen hindurch komplizierte Produkte zurück.

Den Einfluß der Nahrung auf die Ausscheidung von Gallensäuren und Cholesterin durch die Galle, hat E. H. Goodmann[3]) untersucht: Zufuhr von Blutkörperchenbrei, Fleisch, Eiereiweiß (namentlich aber von Cholsäure), bewirkt Vermehrung der Galle, der Cholsäure und des Cholesterins, wohl infolge sekretorischer Erregung der Leberzellen. Wichtig ist, daß für eine Herleitung der Cholsäure aus dem Cholesterin des Blutes nichts spricht.

Nach Untersuchungen von S. Bondi[4]) gehört die Glykocholsäure zu den starken Säuren (Affinitätskonstante K = 0,0132), nähert sich also mehr den Oxysäuren als den normalen Fettsäuren.

Milch, Muskel, Knochen, Nebenniere, Niere, Speicheldrüse, Cerebrospinalflüssigkeit.

Milch. Die Tatsache, daß Frauenmilch weder durch Säure noch durch Lab leicht zur Gerinnung gebracht werden kann, beruht nach E. Fuld und J. Wohlgemuth[5]) auf ihrem physikalischen Zustande. Man kann ihr die Gerinnungsfähigkeit geben, wenn man sie während dreimal 24 Stunden in gefrorenem Zustande aufbewahrt, wodurch das Korn des Caseïns eine Vergröberung erfährt, die seine Ausscheidung begünstigt.

E. Fuld[6]) hat auch gezeigt, daß bereits in der Kälte aus Caseïn durch Lab, unabhängig von einer sichtbaren Veränderung, Molkeneiweiß abgespalten wird, für das er dessen Albumosencharakter wegen, den Namen „Molkenalbumose" vorschlägt.

Muskel. Der osmotische Druck des Muskelsaftes, der stets höher ist, als der des Blutserums, ist nach G. Buglia[7]) bei ermüdeten Muskeln vermindert, dasselbe ließ sich für die Leitfähigkeit feststellen.

---

[1]) Zeitschr. f. exper. Path. u. Ther. 4, 336. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 53, 320. — [3]) Hofmeisters Beitr. 9, 91. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 53, 8. — [5]) Biochem. Zeitschr. 5, 118. — [6]) Ibid. 4, 488. — [7]) Ibid. 6, 158.

Durch Bestimmung des Na-Gehaltes kommt F. Urano[1]) zu der Berechnung, daß das Volumen der Zwischenflüssigkeit ein Sechstel des Muskelvolumens ausmacht; wichtig ist, daß durch isotonische Rohrzuckerlösungen der Froschmuskel sich natriumfrei waschen läßt.

Über die Extraktivstoffe der Muskeln liegen zahlreiche Untersuchungen vor, wir erwähnen folgende. F. Kutscher[2]) hat aus Liebigs Fleischextrakt außer Histidin das Goldsalz, $C_5H_{14}N_6 . 2HCl . 2AuCl_3$ einer neuen Base, dargestellt, die er Vitiatin nennt und für die er folgende Konstitution vermutet:

```
NH2.C—N.CH2.CH2NH.C.NH2
    ||  |           ||
    NH CH3          NH
```

Aus Carnosin[3]) erhielt W. Gulewitsch[4]) bei der Spaltung mit Baryt Histidin, er vermutet, daß die Spaltung nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$C_9H_{14}N_4O_3 + H_2O = C_6H_9N_3O_2 + C_3H_7NO_2,$$

das Carnosin wäre also Histidylalanin bzw. Alanylhistidin.

R. Krimberg[5]) hat eine Reihe von Salzen des Carnitins, $C_7H_{15}NO_3$, dargestellt und es durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in γ-Trimethylbutyrobetaïn übergeführt; es ist also als γ-Trimethyloxybutyrobetaïn von folgender Formel aufzufassen:

```
          /O————————————CO
(CH3)3.N<               |
          \CH2.CH(OH).CH2
```

Untersuchungen über die Bindungsweise des Kreatins im Muskel führen F. Urano[6]) zu der Vorstellung, daß es ein wesentlicher Bestandteil des Muskelprotoplasmas ist. Im frischen Muskel ist es zum größten Teil in nicht dialysabler Form vorhanden, wird es aber, wenn der Muskel langsamer oder schneller zum Absterben gebracht wird.

Kreatinbildung bei der Autolyse des Muskels haben auch R. Gottlieb und R. Stangassinger[7]) beobachtet, daneben sahen sie Umwandlung des Kreatins in Kreatinin und Zerstörung beider vor sich gehen.

Knochen. Daß bei der Knochenerweichung (Osteomalacie) eine Verarmung an Kalk und Phosphorsäure vor sich geht, konnte F. H. McCrudden[8]) wieder bei zwei Pferderippen

---

[1]) Zeitschr. f. Biologie 50, 212. — [2]) Zentralbl. f. Physiol. 21, 33. — [3]) Bezüglich der Identität von Ignotin und Carnosin vgl. die Diskussion zwischen F. Kutscher und W. Gulewitsch, Zeitschr. f. physiol. Chem. 50, 445 u. 51, 258. — [4]) Ibid. 50, 535. — [5]) Ibid., S. 361. — [6]) Hofmeisters Beitr. 9, 104. — [7]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 52, 1. — [8]) Amer. Journ. of Physiol. 17, 32.

bestätigen; besonders interessant ist aber, daß damit eine Zunahme des Magnesium- und des Schwefelgehaltes einhergeht.

Nebenniere. A. Lohmann[1]) hat gezeigt, daß in der Nebenniere neben dem blutdrucksteigernden Adrenalin auch eine blutdruckherabsetzende Substanz vorhanden ist, es ergab sich, daß dies Cholin ist. Weitere Untersuchungen[2]) lehrten, daß das Adrenalin ausschließlich von der Marksubstanz der Nebennieren, das Cholin nur von deren Rinde geliefert wird.

Die Zerstörung des Adrenalins im Organismus wird nach C. Gioffredi[3]) hauptsächlich im Blut und Leber, weniger in der Muskulatur bewirkt.

Die Glykosurie nach Adrenalininjektion geht nach F. P. Underhill und Ol. E. Clonon[4]) ohne Änderung der Stickstoffverteilung des Harns einher; da nach wiederholten Gaben die Wirkung aufhört, handelt es sich also um keinen echten Diabetes, sondern nur um eine unter Vermittelung des sympathischen Nervensystems zustande gekommene Glykosurie.

Niere. Das Harnsäure zerstörende Ferment der Rinderniere haben W. Wiechowski und H. Wiener[5]) dargestellt und seine Eigenschaften beschrieben. Ersterer[6]) konnte ferner zeigen, daß Rinder- und Hundeniere Harnsäure zu Allantoin oxydiert, wie das ja auch bei alkalischer Reaktion im Reagierglas stattfindet.

Speicheldrüsen. Die Rhodanverbindungen des Speichels hat man bisher meist für ein typisches Sekretionsprodukt dieser Drüsen angesehen. Nach den umfangreichen Untersuchungen von D. H. de Souza[7]) kann dies nicht mehr aufrecht erhalten werden, nach ihm handelt es sich dabei nur um wertlose Bestandteile des Blutes, die wie durch die Speicheldrüsen auch durch andere Drüsen mit anderen Salzen zusammen ausgeschieden werden.

Auf das fast regelmäßige Vorkommen von Milchsäure in der Cerebrospinalflüssigkeit, das H. Lehndorff und A. Baumgarten[8]) konstatiert haben, mag hier nur kurz hingewiesen werden.

Harn.

Eine Bestimmungsmethode der nicht dialysablen Stoffe des Harns hat K. Sasaki[9]) unter Benutzung von Schilfschläuchen und eines Schüttelapparates ausgearbeitet. Er fand sie im Fieber vermehrt, im übrigen aber — entgegen den Angaben

---

[1]) Pflügers Arch. 114, 215. — [2]) Zentralbl. f. Physiol. 21, 139. — [3]) Arch. d. Farmacol. experim. 6, 127. — [4]) Amer. Journ. of Physiol. 17, 42. — [5]) Hofmeisters Beitr. 9, 247. — [6]) Ibid., S. 295. — [7]) Journ. of Physiol. 35, 332. — [8]) Zeitschr. f. exper. Path. u. Ther. 4, 330. — [9]) Hofmeisters Beitr. 9, 386.

Eliacheffs — ungiftig. Nach M. Savaré[1]) ist ihre Menge unabhängig von der Nahrung, bei Schwangeren etwas vermehrt, eine deutliche Zunahme zeigte sich bei Nephritikern, namentlich aber bei Eklamptischen.

Ob die Menge der ausgeschiedenen Chondroitinschwefelsäure (0,08 bis 0,09 g pro Tag) von Menge und Art der Nahrung abhängig ist, ist nach Ch. Pons[2]) zweifelhaft, jedenfalls konnte die eingeführte Säure im Harn und Kot nicht wieder gefunden werden.

Die Menge der Oxyproteïnsäure beträgt nach W. Ginsberg[3]) 3,1 bis 5 Proz. (beim Hund 2 Proz.) des Gesamtstickstoffs, im wesentlichen ist sie nicht von anderen Bedingungen abhängig als dem Eiweißzerfall; nur bei Phosphorvergiftung scheint diese Substanz, die bei der Hydrolyse Leucin liefert und als Polypeptid aufzufassen ist, erheblich vermehrt im Harn vorzukommen.

In diese selbe Gruppe gehört auch die Substanz, die Hans Liebermann[4]) untersucht hat, die Uroferrinsäure, und die sich aus dem Gemenge der „Alloxyproteïnsäuren" nach M. Siegfried aus der mit Ammonsulfat gesättigten Lösung mit Eisenalaun isolieren läßt, von ihr wurde ein Gehalt an Ätherschwefelsäure qualitativ sicher gestellt.

Nach Verabreichung von N-Methylindol bzw. N-Methylindolin sah A. Benedicenti[5]) ein grünes Pigment im Harn auftreten, das sich identisch erwies mit N-Methylindigotin:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ N.CH_3\end{matrix}\right\rangle C = C\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ N.CH_3\end{matrix}\right\rangle C_6H_4.$$

Daß ein großer Teil der im Körper entstehenden („endogenen") Harnsäure aus der Verdauungstätigkeit entspringt, konnte L. Hirschstein[6]) durch Fütterung einer purinfreien Kost zeigen; die Verdauungsdrüsen lieferten ein purinhaltiges Sekret, das hauptsächlich Guanin, in geringeren Mengen Adenin und Xanthin enthielt.

Ob eine synthetische Bildung von Harnsäure beim Menschen statthat, ist nach W. Pfeiffers[7]) Versuchen noch sehr zweifelhaft, denn er sah weder beim Menschen noch beim Affen nach Verfütterung von Malonamid, Tartronamid und Tartronsäure eine merkliche Vermehrung der Harnsäureausscheidung. Jedenfalls kommt für die pathologische Harnsäureanhäufung (Gicht) eine Vermehrung der synthetischen Bildung der Säure nicht in Betracht.

---

[1]) Hofmeisters Beitr. 9, 401. — [2]) Ibid., S. 393. — [3]) Ibid. 10, 411. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 52, 129. — [5]) Ibid. 53, 181. — [6]) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. 57, 229. — [7]) Hofmeisters Beitr. 10, 324.

Wie bei der Durchblutung der Leber nach Versuchen von Embden[1]), so üben auch im Stoffwechselversuch Aminosäuren einen Einfluß auf die Acetonkörperausscheidung aus, Leucin vermehrte sie deutlich, ebenso Protamin- und Histondarreichung, Alanin (Milchsäure) und Asparagin verminderten sie in Versuchen von L. Borchardt und F. Lange[2]).

Seine Untersuchungen über das Vorkommen von Basen im Harn hat F. Kutscher fortgesetzt. Das im vorigen Jahre nachgewiesene Pyridinmethylchlorid führen er und A. Lohmann[3]) auf das im Tabak und Kaffee enthaltene Pyridin zurück, dessen Methylierung im Tierkörper ja Schmiedeberg und His nachgewiesen haben; im normalen Hunde- und Katzenharn wurde das Pyridinmethylchlorid auch vermißt.

Als Goldsalze wurden an toxischen Basen aus Harn von Kutscher[4]) noch isoliert: Mingin (Goldsalz, $C_{13}H_{18}N_2O_2 . 2HCl . 2AuCl_3$), Reductonovain (Goldsalz, $C_7H_{16}NOCl . AuCl_3$), spaltet beim Behandeln mit Alkali Trimethylamin ab, und Vitiatin, $C_5H_{14}N_6$, dessen Konstitution folgender Formel entspricht:

$$NH_2 . C(NH) . \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}} . CH_2 . CH_2NH . C(NH)NH_2$$

Aus Pferdeharn isolierte er mit W. Achelis[5]) γ-Methylpyridin.

Die Frage nach der Ausscheidung des Kreatins und Kreatinins ist, nachdem namentlich Folin eine expeditive Methode zur Bestimmung ausgearbeitet hat[6]), viel studiert worden. J. Seemann[7]) hat schon früher vermutet, daß die Atomgruppierung des Kreatinins im Molekül der Eiweißkörper präformiert vorkommt. Er hat die Vermutung dadurch gestützt, daß er bei der Selbstverdauung von Muskeln oder Muskelsaft eine Zunahme des Kreatins bzw. Kreatingehaltes konstatierte, die noch größer war, wenn vorher Gelatine zugesetzt war. — Kreatin und Kreatinin gehen nach G. Otto van Klercker[8]) im Organismus nicht ineinander über, es muß also beim Fehlen des Kreatinins in der Nahrung dieses im Körper entstanden sein, ohne daß sein Ursprung aus der Muskulatur bewiesen wäre.

---

[1]) Dieses Jahrb. XVI, S. 268 (1906). — [2]) Hofmeisters Beitr. 9, 116. — [3]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 13, 177. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 51, 457. — [5]) Ibid. 52, 91. — [6]) F. Urano (Hofmeisters Beitr. 9, 183) hat mit Benzoësäureanhydrid das Benzoylkreatinin, $C_{11}H_{11}N_3O_2$, und mit Phtalsäureanhydrid das Phtalyldikreatin dargestellt: $C_6H_4(CO . NH . CNH . N(CH_3) . CH_2 . COOH)_2$. — [7]) Zeitschr. f. Biologie 49, 333. — [8]) Biochem. Zeitschr. 3, 45.

J. B. Leathes[1]) fand eine Vermehrung des Kreatinins im Fieber, S. Amberg und W. P. Morrill[2]) fanden es im Harn von Brustkindern.

Die von Jaffe entdeckte Entstehung von Kreatinin durch Methylierung von Glykocyamin konnte G. Dorner[3]) mit neuer Methodik bestätigen und die Umwandlung auch am Kaninchenmuskel im Reagenzglase beobachten, auch nach ihm scheinen nicht die Muskeln, sondern die Eiweißstoffe als Muttersubstanz für das Kreatinin in Betracht zu kommen.

Das Auftreten von Methylamin und Methylharnstoff im Harn hat O. Folin[4]) beobachtet, ersteres soll bei N-armer Kost und besonders beim Typhus vorkommen, letzteres bei N-reicher Kost 4 bis 6 Proz. des Harnstoffs ausmachen. Beide leiten sich von Amidosäuren, also Proteïnen her.

Das Vorkommen von Fett im normalen Hundeharn konnte B. Schöndorff[4]) neuerdings wieder bestätigen, nach Verfütterung von 250 bis 300 g Schweineschmalz pro Tag wurden 0,126 g im Harn wiedergefunden.

Im Harn von Kälbern fanden an deren erstem Lebenstag L. Langstein und C. Neuberg[4]) in einem nicht geringen Prozentsatz von Fällen Lävulose, namentlich wenn gleichzeitig große Mengen von Allantoin ausgeschieden wurden.

Fermente.

Die Heranziehung der Erscheinungen der Katalyse für das Verständnis der Enzymwirkung begegnet natürlich noch immer Zweifeln und Opposition, welch großen Fortschritt sie aber doch bedeutet, sieht man am besten aus einem zusammenhängenden Vortrag von G. Bredig[5]), der auf die zahlreichen Analogien zwischen heterogener Katalyse (die Metallösungen sind mikroheterogene Gebilde) und Enzymkatalyse hinweist: Temperaturoptimum, Optimum eines Zusatzes (Coferment), Zymogene, Kinasen, Vergiftungserscheinungen, Spezifität, Erholungserscheinungen und, was physiologisch-chemisch besonders interessant ist — Pulsationserscheinungen.

Eine Reihe von wichtigen Arbeiten, über die aber nur summarisch berichtet werden kann, beschäftigt sich mit der Theorie der Enzymwirkungen. Nach H. Euler[6]) werden sie durch Verbindungen zwischen Enzym und Substrat vermittelt. Unter der Annahme, daß sowohl die Verbindung Enzymsubstrat als die Ver-

---

[1]) Journ. of Physiol. 35, 205. — [2]) Journ. of Biol. Chim. 3, 311. — [3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 52, 225. — [4]) Journ. of Biol. Chem. 3, 83. — [5]) Biochem. Zeitschr. 6, 283. — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 52, 146.

bindung Enzymreaktionsprodukt am Gleichgewicht beteiligt sind, ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante folgende Formel:

$$R = \frac{K_1 n . [\text{Substrat}]}{K_2 m [\text{Reaktionsprodukt}]^2},$$

wobei

$$K_1 = \frac{[\text{Enzymsubstrat}]}{[\text{Enzym}][\text{Substrat}]}, \quad K_2 = \frac{[\text{Enzymreaktionsprodukt}]}{[\text{Enzym}][\text{Reaktionsprodukt}]^2}$$

und *n* und *m* die reagierenden Enzymsubstrat- bzw. Enzymreaktionsproduktmoleküle in Prozent angeben. *R* wird identisch mit den stabilen Gleichgewichtskonstanten, wenn $K_1 n$[1]) $= K_2 m$, im allgemeinen führen also die Enzyme zu einem anderen Endzustand als anorganische Katalysatoren! Es ist ferner eine Abhängigkeit des enzymatischen Gleichgewichts sowohl von der Konzentration des Enzyms als der Reaktionskomponenten zu erwarten.

Werden, wie Euler annimmt, Substrat und Reaktionsprodukte an verschiedene Stellen desselben Enzymmoleküls gebunden, so kann die eine der beiden Gruppen durch irgend welche Einflüsse inaktiviert werden; das führt zu der Möglichkeit der Existenz ausschließlich spaltender bzw. synthetisierend wirkender Moleküle (bzw. eines variablen Endzustandes). Vielleicht sind die Enzyme nur Gemische der beiden Molekülarten, der Enzyme und Antienzyme, woraus sich, wie Euler darlegt, die Bildung der Antienzyme nach Injektion von Enzymen erklären würde.

H. Dietz[2]) hat als umkehrbare Fermentreaktion im heterogenen System die Esterbildung und Esterverseifung durch Pankreasgewebe an n-Buttersäure und i-Amylalkohol untersucht; auch er fand die Tatsache, daß das durch das Ferment erreichte Gleichgewicht (siehe Original!) ein anderes ist als das durch H-Ionen erreichbare.

E. Abderhalden und L. Michaelis[3]) haben die Resultate beim Verlauf der fermentativen Polypeptidspaltung (s. u.) einer Analyse unterworfen. Sie finden unter anderem, daß bei gleicher Anfangsmenge des Substrats mit abnehmender Fermentmenge die Kurve des Umsatzes sich immer mehr der geraden Linie nähert, mit zunehmender Fermentmenge aber immer deutlicher der logarithmischen Kurve. Durch Summation beider Kurven kommen sie zu folgender Gleichung für die Umsatzkurve[4]): $\frac{1}{t} ln \frac{a}{a-x} + \varepsilon \cdot \frac{x}{t} = K_3$, wobei ε und *K* zwar mit der Fermentmenge, nicht

---

[1]) Im Original verdruckt $K_2 n$. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 52, 279. — [3]) Ibid., S. 326. — [4]) $\frac{1}{t}$ fehlt im Original!

aber mit dem Fortschreiten der Reaktion bei konstanter Fermentmenge sich verändern. Diese Formel entspricht prinzipiell der, die Henri für die Spaltung des Rohrzuckers durch Invertin abgeleitet hat.

Auf die Hypothese von R. Chodat und J. Pasmanik[1]), daß Enzyme die Ionisation des Wassers erhöhen, und die H- und OH-Ionen an verschiedenen Stellen ihres Moleküls anlagern, kann nur kurz verwiesen werden.

Die Schädigung von Invertin durch Wärme erfolgt nach A. Jodlbauer[2]) unabhängig davon, ob Sauerstoff anwesend ist oder nicht, während er für die Schädigung durch die sichtbaren Strahlen von Bedeutung ist. Letztere kann gehemmt werden durch Anwesenheit von Rohrzucker und diesem chemisch nahe stehende Stoffe, während die Schädigung durch Wärme durch alle bisher darauf untersuchten Stoffe erzielt wird.

R. Magnus hatte gefunden, daß Leberlipase, deren Wirkung durch Dialyse aufgehoben ist, durch Zusatz von gekochtem Leberauszug, „Coferment", wieder wirksam wird. A. S. Loevenhart[3]) zeigt, daß das Coferment aus Gallensalzen besteht, daß seine Wirksamkeit sich nur bei der Amylsalicylatspaltung (nicht der von Äthylbutyrat) zeigt, und vielleicht nur in einer Erhöhung der Löslichkeit des Amylsalicylats besteht. Ähnlich nehmen A. S. Loevenhart und G. Peirce[4]) an, daß die schädigende Wirkung von Fluornatrium auf die Lipasewirkung darauf beruht, daß dieses sich mit einem Zwischenprodukt zwischen Enzym und Zymolyt vereinigt und dessen Beständigkeit erhöht.

Die fermentative Spaltung von Polypeptiden hat E. Abderhalden mit einer Anzahl von Schülern untersucht[5]): mit A. H. Koelker[6]) die Einwirkung von Pankreas- und Darmsaft und Hefepreßsaft auf α-Alanyl-α-Alanin und α-Alanyl-l-leucin; mit A. Gigon[7]) stellte er fest, daß die in der Natur vorkommenden optisch-aktiven Aminosäuren den Verlauf des fermentativen Abbaus von Glycyl-l-tyrosin durch Hefepreßsaft ausgesprochen hemmten, während dies ihre optischen Antipoden gar nicht oder nur in sehr geringem Maße taten. Glykokoll war unwirksam, es scheint also, als ob das Ferment nicht nur mit dem zu spaltenden

---

[1]) Arch. scienc. phys. et nat. Genève 23, 265. Chem. Centralbl. II, S. 78. — [2]) Biochem. Zeitschr. 3, 483 u. 488. — [3]) Journ. of biol. Chem. 2, 391. Über Aktivierung und Reaktivierung des Pankreassteapsins hat Hedwig Donath umfassende Untersuchungen angestellt: Hofmeisters Beitr. 10, 390. Über Fermentreaktion im Preßsaft fettreicher Keimlinge (Fettspaltung, Proteolyse, Kohlensäureatmung) vgl. Astrid und Hans Euler, Zeitschr. f. physiol. Chem. 51, 244. — [4]) Journ. of biol. Chem. 2, 397. — [5]) Über Spaltung von Glycylglycin vgl. auch Hans Euler, Zur Kenntnis der alkalischen Verdauung. Chem. Centralbl. II, S. 1800. — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 51, 294. — [7]) Ibid. 53, 251.

Dipeptid, sondern auch mit dessen Spaltungsprodukten eine Bindung eingeht, wobei deren Configuration eine besondere Rolle spielt.

Abderhalden und H. Deetjen[1]) fanden peptidspaltende Fermente in den roten Blutkörperchen und den Blutplättchen. Aus den Untersuchungen von Abderhalden und B. Oppler[2]) scheint hervorzugehen, daß im Plasma und Serum Fermente vorhanden sind, die wie beim Pankreassaft nur Polypeptide von bestimmter Struktur angreifen. An der Biuretbase und dem Triglycin konnten E. Abderhalden, E. S. London und C. Voegtlin[3]) zeigen, daß sie im Magen nicht, im Darm aber sehr rasch gespalten werden.

Eine originelle Methode, die Proteolyse quantitativ zu messen, hat S. P. L. Sörensen[4]) darauf aufgebaut, daß es sich bei der Eiweißspaltung um hydrolytische Prozesse handelt, bei der Amino- und Carboxylgruppen frei werden; letztere können nun auf einfachem acidimetrischen Wege bestimmt werden, wenn die Aminogruppen durch Zusatz von Formaldehyd als Methylverbindungen festgelegt sind. Sörensen hat mit dieser Formoltitrierung auch schon interessante physiologische Ergebnisse erzielt: selbst nach zweimonatlicher Trypsin- und Erepsinspaltung von Ochsenpankreas waren (im Vergleich zur Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure) noch 20 Proz. des Stickstoffs der ursprünglichen Lösung peptidartig gebunden. Auch Harnsäure läßt sich nach Zusatz von Formol mit Natronlauge als einbasische Säure scharf titrieren.

Die Frage nach der Identität von Lab und Pepsin ist im Berichtsjahre sehr oft erörtert worden: Gegenüber dem Anhaften an Fibrinflocken, ihre Ablösbarkeit durch Säuren und Alkalien, ihrem Verhalten gegenüber Antifermenten usw. verhalten sich beide Fermente nach M. Jacoby[5]) sehr ähnlich oder identisch, so daß dieser Forscher der Ansicht zuneigt[6]), daß es sich bei der Lab- und Pepsinwirkung möglicherweise nur um verschiedene Wirkung eines Enzymmoleküls handelt, dessen Spezifität nur durch das Milieu bedingt ist. Auch J. Wohlgemuth und H. Roeder[7]) fanden, daß beide Wirkungen von der kindlichen Magenschleimhaut in gleich starker Weise meist gezeigt werden. Auch J. W. A. Gewin[8]) sieht in der Labung der Milch nur den Ausdruck beginnender Pepsinverdauung des Caseïns.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 53, 280. — [2]) Ibid., S. 294. Vgl. auch E. Abderhalden und P. Rona, ibid., S. 308. — [3]) Ibid., S. 334. — [4]) Biochem. Zeitschr. 7, 45. — [5]) Ibid. 4, 21. — [6]) Ibid., S. 471. — [7]) Biochem. Zeitschr. 2, 421. J. Wohlgemuth fand, daß auch die Aktivierung des Labfermentes des Pankreassaftes mit der des Trypsins vollkommen parallel geht. Ibid. 2, 350. — [8]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 54, 32.

L. Blum und E. Fuld[1]) haben nun mit Trockenmilch eine sehr gute Bestimmungsmethode des Labfermentgehaltes ausgearbeitet; da nun Lab und Pepsin in gleichem Verhältnis sezerniert zu werden pflegen, so kann man sich dieser raschen und sicheren Labbestimmungsmethode bedienen, anstatt der meist angewandten Pepsinbestimmung nach Mett.

Die Aufnahme von Trypsin durch verschiedene Substanzen hat S. G. Hedin[2]) weiter untersucht: während Antitrypsin durch einen Überschuß von Trypsin gesättigt werden kann, ist es unmöglich, alles Trypsin durch einen Überschuß von Antikörpern zu neutralisieren, offenbar weil bei Zusatz eines verdauungsfähigen Stoffes ein Teil des Trypsins auf diesen übergeht. Als Antitrypsin kann ebenso wie Serumalbumin auch Knochenkohle dienen, das das Ferment nicht nur aufnimmt, sondern auch fixiert. Nach Hedin kommt die Wirkung durch Adsorption zustande.

Am bulgarischen Ferment Yoghourt haben G. Bertrand und G. Weissweiller[3]) festgestellt, daß es ein eigentliches Milchsäureferment ist, das zugleich Bernsteinsäure liefert, und daß es den Milchzucker bemerkbar hydrolysiert, ehe es ihn in Milchsäure überführt.

Für das diastatische Ferment von Leber und Muskel konnten B. Schöndorff und C. Victorow[4]) eine bemerkenswerte Resistenz gegen Alkohol und gegen Kälte feststellen.

Hervorgehoben sei noch, daß M. Savarè[5]) in der Placenta folgende Fermente konstatieren konnte: Proteolytische, amylolytische Monobutyrase, eine direkte und indirekte Oxydase, desamidierende, Erepsin und vielleicht Aldehydase.

H. Schröder[6]) fand im Fruchtkörper der Lohblüte ein Labenzym, ein in saurer Lösung proteolysierendes Enzym, ferner Tyrosinase, Oxygenase und Peroxydase.

Bei der Fäulnis von Proteïnstoffen sahen C. Neuberg und E. Rosenberg[7]) die rechtsdrehende Form der Valeriansäure und Capronsäure auftreten, über deren Umwandlung in Erdöl oben berichtet worden ist.

D. Ackermann[8]) konnte von Produkten der Pankreasfäulnis isolieren: Tetramethylendiamin und Pentamethylendiamin, die zweisäurigen Basen Marcitin, $C_8H_{19}N_3$, und Putrin, $C_{11}H_{26}N_2O_3$, und eine Base Putridin, die vielleicht ein Isomeres des Muskarins oder Betaïns ist.

---

[1]) Biochem. Zeitschr. 4, 62. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 50, 497. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 351, 486. — [4]) Pflügers Archiv 116, 495. — [5]) Hofmeisters Beiträge 9, 141. — [6]) Ibid., S. 153. — [7]) Sitzungsber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1907, S. 451. — [8]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 54, 1.

Anorganisches.

Nachdem Joh. Müller schon im Jahre 1859 darauf hingewiesen hatte, daß die großen Kristalle im Zentralkapselprotoplasma von Collosphaera Huxleyi dem Coelestin ähnlich sind, gelang es neuerdings O. Bütschli[1]), zu zeigen, daß die Skelettsubstanz von Acantharia aus Strontiumsulfat besteht.

Es entspricht der bewährten therapeutischen Anwendung des Phosphors zur Aufbesserung des Kalkstoffwechsels, daß M. Kochmann[2]) diesen bei phosphorvergifteten Tieren beeinflußt sah. Während der Phosphorgehalt der Gewebe mit dem Kalkgehalt sich etwa gleichsinnig ändert, scheinen Calcium einerseits und Kalium und Natrium andererseits in den Geweben sich in bestimmten Fällen vertreten zu können. Bei säurevergifteten Tieren sahen R. A. Allers und S. Bondi[3]) eine Zunahme der Calciumwerte des Blutes um 100 Proz., während die anderen Basen nur um 11 Proz. zugenommen hatten.

H. C. Bradley[4]) sah Mangan als normalen Bestandteil in den Geweben und Eiern der Süßwassermuscheln Unio und Anadonta.

In den Schalen von Austern und Miesmuscheln von Arcachon fand P. Carles[5]) 0,012 Proz. Fluor, d. h. 10 und mehr als das Meerwasser enthält, in denen der Süßwassermollusken ist der Gehalt viel geringer (0,002 bis 0,004 Proz.).

Nach O. Loeb und L. Michaud[6]) wird in tuberkulösen Geweben mehr Jod gespeichert als in gesunden.

Neben Brom[7]) (0,23 bis 4,2 Proz.) kommt Jod reichlich in der organischen Gerüstsubstanz des Anthozoenskeletts vor, nach C. Th. Mörner[8]) bei Gorgonia verrucosa bis zu fast 7 Proz. Die daraus dargestellte Jodgorgosäure hat jetzt M. Henze[9]) in ihrer Konstitution aufgeklärt, sie ist identisch mit dem inaktiven Dijodtyrosin, $C_9H_9O_3NJ_2$.

---

[1]) Zool. Anzeiger 30, 764. — [2]) Pflügers Archiv 119, 417. — [3]) Biochem. Zeitschr. 6, 366. — [4]) Journ. of biol. Chem. 3, 151. — [5]) Compt. rend. 144, 437 und 1240. — [6]) Biochem. Zeitschr. 3, 307. Über die Verteilung des Jods nach Einfuhr verschiedener Jodverbindungen, vgl. Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 56, 320. — [7]) Chlor dagegen nur zu einigen Zehntelprozent. — [8]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 51, 33. — [9]) Ibid., S. 64.

Pharmazeutische Chemie.

Von

Heinr. Beckurts.

Von dem Ausführlichen Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie von Geh.-Rat Prof. Dr. E. Schmidt in Marburg ist zu Anfang des Jahres die zweite Hälfte des ersten Bandes (Anorganische Chemie) in fünfter Auflage erschienen. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn.

Die Alkaloidchemie 1904—1907 von Prof. Dr. Julius Schmidt. Stuttgart 1907.

Dies Buch stellt die Fortsetzung des von demselben Verfasser im Jahre 1900 veröffentlichten Werkes „Über die Erforschung der Konstitution und die Versuche der Synthese wichtiger Pflanzenalkaloide" dar. Hierzu ist schon 1904 eine Ergänzung erschienen, welche die Fortschritte der Alkaloidchemie 1900—1904 umfaßt, wie das jetzt erschienene Werk die Fortschritte in den Jahren 1904—1907.

In dem Berichtsjahre sind in Dänemark, Japan und in der Schweiz neue Pharmakopöen erschienen, deren Ausgestaltung sich dem deutschen Arzneibuch wesentlich anschließt. Doch werden wichtige Neuerungen dieser Pharmakopöen auf das in Aussicht stehende neue deutsche Arzneibuch nicht ohne Einfluß sein.

Wie in den Vorjahren ist auch in dem Berichtsjahre die Zahl der auf den Markt gebrachten neuen Arzneimittel eine recht große gewesen, jedoch finden sich unter denselben nur relativ wenige, deren Bedeutung für die Therapie hoch angeschlagen werden darf.

Anisotheobromin, ein dem Diuretin nachgebildetes Diureticum ist Theobrominnatrium - Natriumanisat, $(C_7H_7N_4O_2)Na$

$.C_6H_4OCH_3COONa$; es wird von Hell u. Co. in Troppau dargestellt [1]).

Unter dem Namen Autan bringen die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld ein nach patentiertem Verfahren hergestelltes Formaldehyd-Desinfektionsmittel in den Verkehr, das sich wegen seiner großen Desinfektionskraft und seiner einfachen Handhabung bald allgemein einführen dürfte. Das Mittel bildet ein weißes Pulver, bestehend aus einer Mischung von etwa 2 Tln. Baryumsuperoxyd und 1 Tl. polymerisiertem Formaldehyd, Paraform. Beim Übergießen dieses Pulvers mit Wasser beginnt schon nach einigen Sekunden eine Gasentwickelung von Formaldehyd, die immer stärker wird und sich schließlich unter lebhafter Temperaturerhöhung bis zum explosionsartigen Aufschäumen steigert. Der chemische Vorgang hierbei besteht in der Entpolymerisierung des Paraforms durch das alkalisch reagierende Baryumsuperoxyd, wobei zugleich durch die entstehende Reaktionswärme das beigegebene Wasser verdampft. Der alkalisch reagierende Rückstand kann dazu benutzt werden, um nach erfolgter Desinfektion den überschüssigen Formaldehyd durch Ammoniak zu beseitigen, indem man demselben Chlorammonium und eventuell noch Wasser hinzufügt.

Unter dem Namen Bismutum bisalicylicum wird von der chemischen Fabrik von Heyden in Radebeul eine neue Verbindung des Bismuts mit der Salicylsäure in den Verkehr gebracht. Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht der Formel:

$$OH{-}Bi\begin{cases}O.OC.C^6H^4OH\\O.OC.C^6H^4OH\end{cases} \quad \text{oder auch} \quad O\begin{cases}Bi<\begin{matrix}O.OC.C^6H^4OH\\O.OC.C^6H^4OH\end{matrix}\\Bi<\begin{matrix}O.OC.C^6H^4OH\\O.OC.C^6H^4OH\end{matrix}\end{cases}$$

Das weiße, geruch- und geschmacklose Pulver, welches in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, enthält 48 bis 50 Proz. Bi [2]).

Borovertin ist Hexamethylentetraminmetaborat, $(CH^2)^6N^4.3HBO^2$. Die Darstellung erfolgt nach einem patentierten Verfahren, welches in der Hauptsache in der Bindung der unter Wasseraustritt aus der Orthoborsäure entstandenen Metaborsäure durch das Hexamethylentetramin besteht. Darsteller ist die Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Blenal ist der Kohlensäureester des Santalols, eine ölige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Äther lösliche Flüssigkeit. Dieselbe wird von von Heyden in Radebeul dargestellt und soll ähnliche Wirkung bei Gonorrhoe haben wie Santyl, d. i. der Salicylsäureester des Sandelöls.

---

[1]) Pharm. Post 1907, S. 154. — [2]) Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. 1907, S. 5.

Ein neues vielfach empfohlenes Schlafmittel ist das Bromural, das ist der von E. Saam[1]) dargestellte Bromisovalerianylharnstoff, $(CH^3)_2.CH.CH.Br.CONH.CONH_2$, ein weißes, wenig in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und in Alkohol lösliches Pulver. Dasselbe wird von Knoll u. Co. in Ludwigshafen a. Rh. dargestellt.

Citarin ist ein neutrales Natriumsalz der Anhydromethylencitronensäure. Es wird durch Einwirkung von Chlormethylalkohol auf Citronensäure dargestellt. Es spaltet leicht Formaldehyd ab und besitzt die Fähigkeit, Harnsäure zu lösen. Seine Hexamethylentetraminverbindung ist als Helmitol im arzneilichen Gebrauche als Harndesinficiens.

Das schon im Berichte des Vorjahres erwähnte Coryfin, Äthylglykolsäurementholester, eine farblose und geruchlose ölige Flüssigkeit, hat sich nach Untersuchungen von Seifert[2]) als Schnupfenmittel bewährt.

Cystopurin ist ein Doppelsalz aus Hexamethylentetramin und Natriumacetat, $(CH^2)^6N^4.2CH^3.COONa + 6H^2O$, weiße, in Wasser leicht lösliche Kristalle, welches bei allen bakteriellen Erkrankungen der Harnwege sehr wirksam, wirksamer als Hexamethylentetramin sein soll[3]).

E. Saalfeld[4]) empfiehlt feste Tonerdepräparate unter dem Namen Eston, Formeston und Subeston, die die Eigenschaft haben, in alkalischer Flüssigkeit dauernd essigsaure Tonerde abzuspalten und daher desinfizierend und adstringierend wirken. Nach dem Darsteller, Chemische Werke Fritz Friedländer in Berlin, geben die nachstehenden Formeln die Zusammensetzung der drei Präparate wieder:

$Al(OH).(O.CH_3CO)_2$ = Eston,
$Al(OH).(O.CH^3.CO).(OHCO)$ = Formeston,
$Al(OH)_2(O.CH^3CO)$ = Subeston.

Jedoch soll nach Zernik[5]) die Zusammensetzung der Handelspräparate diesen Formeln nicht entsprechen.

Eucol ist Guajacolacetat, $C^6H^4.OCH^3.O.CH^3CO$, eine neutrale farblose Flüssigkeit, die schwach nach Guajacol riecht und in Alkohol, Äther und zu 20 Proz. in fetten Ölen löslich ist; es soll leichter verseifbar sein, als andere Guajacolester und daher günstiger wirken[6]).

Euscopol ist chemisch reines Scopolaminhydrobromid, aber optisch inaktiv. Die Inaktivierung soll nach J. D. Riedels

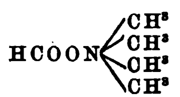
---

[1]) Pharm. Centralhalle 1907, S. 143. — [2]) Deutsche med. Wochenschr. 1907, Nr. 20. — [3]) Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. 1907, S. 9. — [4]) Therap. Monatshefte 1902, S. 412. — [5]) Apoth.-Ztg. 1907, S. 769. — [6]) Ibid., S. 154.

Berichten 1906, S. 28, durch Zusatz sehr geringer Mengen Ätzkali in alkoholischer Lösung unter Anwendung von Wärme erreicht sein.

p-Jodguajacol kommt unter dem Namen Guajadol in den Handel; es wird angewendet bei allen Erkrankungen auf tuberkulöser Grundlage.

Forgenin ist ameisensaures Tetramethylammonium:



ein geruchloses, weißes kristallinisches Pulver, das sehr hygroskopisch ist. Es ist indiziert in allen Fällen, wo mit Herzschwäche zu rechnen ist, z. B. bei Pneumonie, Pleuritis, Nephritis usw. [1]).

Formidin ist Methylendisalicylsäurejodid, erhalten durch Kondensation von Formaldehyd mit Salicylsäure und Jod [2]).

Helgotanum bromatum wird von Dr. A. Voswinkel in Berlin hergestellt, ist dem Bromotan nahe verwandt und als Dibromtanninmethylenharnstoff, $CH^2<^{NH.CONH^2}_{C^{14}H^7Br^2O^2}$ aufzufassen.

Malonal ist nach seiner Zusammensetzung identisch mit Veronal.

Diäthylbarbitursäure „Höchst" und Dipropylbarbitursäure „Höchst" sind mit Veronal und Proponal identische Verbindungen, nur nach anderem Verfahren gewonnen.

Von den Farbenfabriken Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld wird der Äthylglykolsäureester des Guajacols unter dem Namen Monotol dargestellt. Dasselbe stellt eine aromatisch riechende Flüssigkeit dar, welche weniger reizend als Guajacol wirkt. Nach Impens empfiehlt sich das Monotol als Analgeticum und Antiphlogisticum bei Neuralgien, Ischias, Gicht usw. Die gleichen Eigenschaften besitzt der Methylglykolsäureäther des Guajacols, dessen Anwendung sich nach Impens deshalb empfiehlt, weil er in der Kälte flüssig bleibt, während Monotol in der Kälte zu einer harten Kristallmasse erstarrt [3]).

Natrium perboricum medicinale von Merck ist nach der Formel $NaBO^3 + 4H^2O$ zusammengesetzt, es dient als Trockenantisepticum bei Mittelohreiterung.

Morphinbrommethylat, $C_{17}H_{19}O_3N<^{CH_3}_{Br} + H^2O$, wird von J. D. Riedel durch Methylierung von Morphin mit Methylsulfat und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Bromkalium dargestellt, es wird als Ersatzmittel für Morphin und Codeïn empfohlen, deren

[1]) Apoth.-Ztg. 1907, S. 97. — [2]) Ibid., S. 508. — [3]) Therap. Monatshefte 1907, S. 84 u. 367; Apoth.-Ztg. 1907, S. 508.

giftige Nebenwirkungen es nicht oder in stark herabgesetzten Grade besitzen soll.

Nizin nennen Burroughs Wellcome u. Co., London das von ihnen hergestellte und in den Handel gebrachte sulfanilsaure Zink, $(C^6H^4(NH^2)SO^3)_2Zn + 4H^2O$. Es wird besonders gegen akute Gonorrhoe, gonorrhoische Ophthalmie und andere Augenkrankheiten empfohlen.

Novaspirin, das schon in dem Berichte des Vorjahres Erwähnung fand, ist von Zernik eingehend[1]) untersucht worden; als lateinische Bezeichnung schlägt derselbe „Acidum anhydromethylencitrylodisalicylicum" vor.

Para-Lysol der Firma Schülke u. Mayr in Hamburg ist eine Verbindung von Kresolen mit Alkalimetallen. Sie wird als in weißen Nadeln kristallisierende bei 146° schmelzende Substanz beschrieben, deren Zusammensetzung der folgenden Strukturformel:

$$C^6H^4<^{CH^3}_{OK} . 3C^6H^4<^{CH^3}_{OH}$$

entsprechen soll.

Der Glykolester der Salicylsäure, $C^6H^4<^{OH}_{COOCH^2.CH^2OH}$, wird von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld unter dem Namen Spirosal hergestellt. Spirosal ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Äther löst und mit Vaselin und Schweinefett leicht mischbar ist. Es wird für die äußere Behandlung rheumatischer Leiden empfohlen, es ruft keine Hautreizungen hervor und wird leicht resorbiert.

Tannismut ist Bismuthum bitannicum mit 20 Proz. Bismuthoxydgehalt.

Tannothymol ist ein Kondensationsprodukt aus Tannin, Thymol und Formaldehyd, ein weißes in Alkohol lösliches Pulver, welches bei chronischer Diarrhoe Anwendung findet. Es wird von Schimmel u. Co. in Miltitz nach einem von Hildebrandt[2]) angegebenen Verfahren, welches zum Patent angemeldet ist, dargestellt. Die Zusammensetzung des gelblich weißen geschmacklosen Pulvers entspricht der Formel:

```
          C.OH
        /      \
  OH.C          C.C³H⁷
      |          |
 CH³C            C
        \      /
          C.CH².C¹⁴H¹⁰O⁹
```

[1]) Apoth.-Ztg. 1902, S. 395. — [2]) Arch. f. exp. Pharmak. u. Pathologie 1907, S. 410.

Als Ersatz für Diuretin stellen die Vereinigten Chininfabriken Zimmer u. Co. Theolactin dar, das ist ein Doppelsalz von Theobrominnatrium und Natrium lacticum, $C^7H^7N^4O^2Na.CH^3.CHOH.COONa$, mit 57,6 Proz. Theobromingehalt gegenüber 49,6 Proz. im Diuretin [1]).

Die von der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) dargestellten Salze der Glycerinphosphorsäure kommen unter der Bezeichnung Tonol, also als Calcium-, Kalium- usw. tonol in den Handel.

Urocitral, nach Rump u. Lehners Theobrominnatriumcitrat, ist nach früheren Untersuchungen von Zernik [2]) kein einheitlich zusammengesetzter Körper, sondern ein Gemisch verschiedener Doppelsalze von Theobrominnatrium und Natriumcitrat.

Vinopyrin, das weinsaure Salz des p-Phenetidins, $C^6H^4<^{OC^2H^5}_{NH^2}.C^4H^6O^6$, wird als Antipyreticum und Antineuralgicum empfohlen. Es soll ein ausgezeichnetes Migränemittel, frei von schädlichen Nebenwirkungen auf Herz und Magen sein.

Tiodin ist eine neue organische Jodverbindung von Thiosinamin mit Äthyljodid:

$$C \begin{cases} NH.C^3H^5 \\ =S \\ NH^2.C^2H^5J \end{cases},$$

welche sich durch Erhitzen molekularer Mengen beider bildet. Sie bildet weiße, in Wasser lösliche Kristalle, welche 46,49 Proz. gebundenes Jod enthalten [3]).

Perhydrol (30 proz. Wasserstoffsuperoxydlösungen) bringt E. Merck neuerdings in Flaschen mit einem praktischen Verschluß in den Verkehr. Dieser besteht aus einem mit Zinnkapsel versehenen Paraffinstopfen, letzterer wird zum Öffnen der Flaschen mit einem Messer horizontal scheibenweise abgeschnitten, bis im Stopfen zwei Öffnungen sichtbar werden, von denen die weitere zum Gießen, die engere zum Tropfen bei sanftem Neigen der Flasche dient. Als Verschluß der so geöffneten Flasche dient dann die oben erwähnte Zinnkapsel [4]).

Nach A. Fischer [5]) zersetzen sich 4 bis 8 Gew.-proz. Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd rascher als stärkere und schwächere Lösungen.

Die chemische Fabrik von Heyden in Radebeul bringt Sulfur colloidale unter dem Namen Sulfoid in den Handel; dasselbe enthält etwa 80 Proz. Schwefel und 20 Proz. Eiweißsubstanzen,

---

[1]) Vgl. Zernik, Apoth.-Ztg. 1907, S. 48. — [2]) Ibid. 1905, S. 779. — [3]) Wiener med. Wochenschr. 1907, Nr. 7; Apoth.-Ztg. 1907, S. 163. — [4]) E. Mercks Bericht 1906. — [5]) Pharm. Centralhalle 1907, Nr. 48 u. 58.



die seinen wasserlöslichen, kolloidalen Zustand bedingen. Die therapeutische Wirkung des kolloidalen Schwefels ist nach Joseph[1]) gegenüber der unlöslichen Modifikation bedeutend gesteigert.

Bezüglich des basischen Zinkcarbonats stellte H. Mikutsch[2]) fest, daß dasselbe je nach der Art der Fällung mit neutralem oder saurem Natrium- oder Kaliumcarbonat je nach der Fällungstemperatur, den absoluten und relativen Mengenverhältnissen der beiden Komponenten, der Dauer und der Art des Auswaschens verschieden zusammengesetzt ist. Nach ihm sind die zahlreichen in der Literatur beschriebenen basischen Zinkcarbonate mit einer einzigen Ausnahme als feste Lösungen von Zinkhydroxyd und neutralem Zinkcarbonat zu betrachten. Chemische Individualität kommt nur dem Salze $5ZnO.2CO^2.4H^2O$ zu, welches bei kalter Fällung mit Natriumcarbonat und gleichen molekularen Mengen der Komponenten erhalten wird.

R. Laspeyres[3]) besprach die experimentellen Grundlagen der Eisentherapie und vertrat die Ansicht, daß die zahllosen organischen Eisenpräparate zum größten Teile zur Behandlung der Chlorose ungeeignet und entbehrlich seien, vielmehr Ferrum reductum und Ferrum carbonicum in fast allen Fällen genügen.

Die Prüfung der Mennige ist wiederholt Gegenstand der Untersuchungen gewesen. Für die Bestimmung der unlöslichen Verunreinigungen mittels Salpetersäure läßt das Deutsche Arzneibuch Oxalsäure zur Reduktion des Bleisuperoxyds verwenden. Nach A. Partheil[4]) ist diese Methode deshalb unbrauchbar, weil eine salpetersaure Lösung von Bleinitrat durch Oxalsäure eine Fällung erleidet, dessen Zusammensetzung von dem Überschusse an Oxalsäure abhängig ist. Partheil verwendet an Stelle von Oxalsäure Milchsäure. Man übergießt 2,5 g Mennige mit 10 ccm Wasser, 5 ccm Milchsäure und 10 ccm Salpetersäure (25 Proz.) und schwenkt vorsichtig um, wobei innerhalb von zwei Minuten unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure und von Acetaldehyd die Lösung der Mennige beendigt ist und das Ungelöste gesammelt werden kann. J. F. Sacher[5]) hält dagegen Formaldehydlösung für geeigneter als Reduktionsmittel des Bleisuperoxyds. E. Pieszczek[6]) empfiehlt zu demselben Zwecke Wasserstoffsuperoxyd.

E. Rupp und F. Lehmann[7]) gründeten ein Verfahren zur acidimetrischen Bestimmung des weißen Quecksilberpräcipitats auf den folgenden Umsetzungsvorgang:

$$2HgNH^2Cl + 4KJ + 2H^2O = 2HgJ_2 + 2KCl + 2NH^3 + 2KOH.$$

[1]) Dermatol. Centralbl. 1907, Nr. 12. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1907, S. 56, 365. — [3]) Med. Klinik 1907, S. 559. — [4]) Arch. d. Pharm. 1907, S. 245, 519. — [5]) Chem.-Ztg. 32, 62 (1908). — [6]) Pharm. Ztg. 52, 923 (1907). — [7]) Ibid., S. 1014 (1907).



Das gebildete Kaliumhydroxyd wird mit $^{n}/_{10}$-Salzsäure unter Benutzung von Methylorange als Indikator titriert. 1 ccm $^{n}/_{10}$-Salzsäure entspricht 0,01258 g $HgNH_2Cl$.

Zur Stillung von Magen- und Darmblutungen, ebenso zur Verschorfung von Magengeschwüren sind von Klemperer an Stelle von basischem Wismutnitrat Pastillen aus sehr fein gepulvertem Aluminium und Glycerin empfohlen worden, welche den Namen Escalinpastillen führen. Das fein verteilte Metall soll eine rein mechanische Wirkung ausüben.

Radiogen wird ein hochgradiges Radiumpräparat genannt von beständiger Emanation. Dasselbe gelangt in besonderen Apparaten, den Emanatoren, zur Wirkung und gestattet die Emanation an Flüssigkeiten in genau bemessenen Mengen abzugeben. Ähnliche Präparate sind Radial, Radiosol und Emanosol.

Wederhake [1]) macht auf die Vorteile aufmerksam, welche Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel für Jod, Brom usw. in der Heilkunde besitzt, die namentlich darin bestehen, daß Tetrachlorkohlenstoff gar nicht feuergefährlich ist. Wederhake hat denselben besonders als ein Concipiens für ein starkes Desinficiens zur Händedesinfektion benutzt.

Fluoroform hat P. Tissier [2]) als Mittel gegen Keuchhusten mit gutem Erfolge benutzt.

Acetonchloroform (Tertiärer Trichlorbutylalkohol):

$$(CH^3)^2C(OH)CCl^3 + {}^1/_2H^2O,$$

hat sich nach J. F. Neumann [3]) in Form öliger Lösungen als ein wirksames Desinficiens bei Mittelohrentzündungen bewährt.

Äther formicicus (Ameisensäureäthyläther) ist nach den Angaben von Amblard u. Huchard ein brauchbares und unschädliches Diureticum.

Die Kresole sind in letzter Zeit in immer weiterem Umfange und in verschiedensten Formen als Desinfektionsmittel benutzt worden. Nachdem durch bakteriologische Versuche festgestellt war, daß von den drei isomeren Kresolen das m-Kresol mit der höchsten baktericiden Wirkung die geringste Giftigkeit verbindet, lag es nahe, ein an m-Kresol möglichst angereichertes Kresolgemisch statt des bisherigen zu verwenden, welches durchschnittlich 40 Proz. m-, 35 Proz. o- und 25 Proz. p-Verbindung enthält. J. Herzog [4]) schlug demgemäß vor, ein durch besondere fraktionierte Destillation gereinigtes Gemisch mit etwa 60 Proz. m-Kresol zu verwenden, während Emde [5]) fast gleichzeitig das ähnlich zusammengesetzte, aber billigere rohe Handelsmetakresol empfahl,

[1]) Deutsche med. Wochenschr. 1907, S. 596. — [2]) Presse médic. 1907, p. 704. — [3]) E. Mercks Jahresber. 1906. — [4]) Apoth.-Ztg. 1907, S. 22, 77. — [5]) Ibid., S. 22, 104.



dessen m-Kresolgehalt nach Raschig bestimmt werden kann. Diesem Vorschlage entsprechend wurde denn auch in Preußen durch Ministerialverordnung für die Hebammenpraxis an Stelle des Rohkresols des Arzneibuches rohes m-Kresol des Handels vorgeschrieben.

Der Umstand, daß die Höchster Farbwerke neuerdings die wirksame Substanz der Nebennieren, das Suprarenin, als synthetisch dargestellte Verbindung unter dem Namen Suprareninum syntheticum in den Handel bringen, sichert der deutschen Industrie den Vorrang auf dem Gebiete der Herstellung von Nebennierenpräparaten. Dasselbe wird in folgender Weise dargestellt. Durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Brenzkatechin wird Chloracetylbrenzkatechin erhalten:

```
     CH                                    CH
HOC/ \CH                              HOC/ \C.COCH²Cl
   |  |    + CH²Cl—COCl =                |  |              + HCl
HOC\ /CH                              HOC\ /CH
     C                                     C
     H                                     H
```

welches durch Umsetzung mit Methylamin in Methylaminoacetobrenzkatechin:

```
     CH
HOC/ \C.CO.CH².NHCH³
   |  |
HOC\ /CH
     CH
```

verwandelt wird, aus welchem durch Reduktion mit Wasserstoff der entsprechende sekundäre Alkohol, das Suprarenin, entsteht:

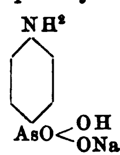
```
       CH
  HOC/ \C.CO.CH².NHCH³
     |  |                  + H²
  HOC\ /CH
       CH
       CH
  HOC/ \CH.CHOH.CH².NHCH³
=    |  |
  HOC\ /CH
       CH
```

Das künstlich dargestellte Suprarenin gleicht in chemischer Beziehung vollkommen dem aus Nebennieren gewonnenen Präparate, nur ist es optisch inaktiv, seine Wirkung ist demselben gleich, wenn nicht überlegen.

Als Identitätsreaktionen für Suprarenin werden angegeben: die rotbraune Färbung durch Zusatz von Natronlauge (Gunn

u. Harrison), die blaugrüne bis violettpurpurne Färbung durch eisenhaltige Ölsäure und die Rotfärbung durch Cyankalium und Kupfersulfat (Krull).

Von hervorragender Bedeutung ist die Einführung des Atoxyls in den Arzneischatz durch Robert Koch zur Bekämpfung der Schlafkrankheit gewesen. Neuere Untersuchungen von P. Ehrlich und Bertheim[1]) ergaben, daß das Atoxyl kein Metarsensäureanilid[2]) ist, wie Béchamp behauptet hatte, sondern das Mononatriumsalz der p-Aminophenylarsensäure:



darstellt. Dieselben schlagen für die Verbindung den Namen Arsanilsäure vor; dieselbe wird neuerdings auch als Antisyphiliticum empfohlen.

Für den forensischen Nachweis des Atoxyls verdanken wir Gadamer eine Methode, welche jede Verwechselung mit anderen arsenhaltigen organischen Verbindungen ausschließt[3]).

Die Pikrolonsäure Knorrs, bekanntlich 1-p-Nitrophenyl-3-methyl-4-isonitro-5-pyrazolon, empfehlen H. Matthes und O. Rammstedt[4]) zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in einigen narkotischen Drogen, Extrakten und Tinkturen. Pikrolonsäure soll sich besser als Pikrinsäure zur Isolierung und Identifizierung von Alkaloiden eignen. Die Angaben werden von Weiss und Warren[5]) bestätigt.

Die Wanderung der Alkaloide aus dem Pfropfreise in die Unterlage haben Ernst Schmidt und Arthur Meyer[6]) zum Gegenstande von Untersuchungen gemacht.

G. Barger[7]) bestätigt die frühere Angabe von F. Kraft, wonach das Ergotoxin (Hydroergotinin Kraft) von der Formel $C^{35}H^{41}N^5O^6$ das Hydrat des Ergotinins ist, denn dem letzteren kommt tatsächlich die Formel $C^{35}H^{39}N^5O^5$ statt $C^{28}H^{32}N^4O^4$ zu, wie Barger früher annahm. Danach beruht die Umwandlung von Ergotoxin in Ergotinin mit Hilfe von Essigsäureanhydrid auf Abspaltung von Wasser.

Seine früheren Untersuchungen über Xanthinbasen ergänzte E. Schmidt; über einige Alkylderivate des Theophyllins und

---

[1]) Berl. Ber. 1907, S. 3292. — [2]) Dieses Jahrb. XVI, S. 278 (1906). — [3]) Apoth.-Ztg. 1907, Nr. 54. — [4]) Arch. d. Pharm. 1907, S. 112. — [5]) Chem. Centralbl. 1907, Nr. 16. — [6]) Arch. d. Pharm. 1907, S. 329. — [7]) Ibid., S. 235.

über Pseudotheobromin berichtete auf Anlaß E. Schmidts W. Schwabe[1]).

Unsere Kenntnis der Alkaloide und Bitterstoffe der ostafrikanischen Columbowurzel ist durch eine sehr umfangreiche Arbeit von K. Feist[2]) erweitert worden. Feist hat sich zunächst mit den bereits von Gadamer aufgefundenen berberinhaltigen Colomboalkaloiden, Columbamin und Jateorrhizin beschäftigt und daneben noch ein drittes Alkaloid, das Palmatin und einen Bitterstoff gefunden, welcher Ähnlichkeit mit den bereits früher isolierten Colombobestandteilen, Columbin und Colombosäure, aufwies. Nach Feists Untersuchungen enthalten Columbamin und Jateorrhizin denselben Kern wie das Berberin, ebenso zeigt das Palmatin große Ähnlichkeit mit dem Berberin, z. B. auch dessen Eigenschaft, mit Aceton eine kristallisierende Verbindung zu geben. Wie bei Berberin ergibt sich auch bei der Reduktion eine farblose tertiäre Base, das Tetrahydropalmatin: $C^{21}H^{25}NO^{6}$.

Über Synthesen in der Gruppe der Berberinalkaloide haben M. Freund und F. Mayer[3]) gearbeitet.

Über eine bei Verarbeitung von Cocanebenalkaloiden auftretende Base berichtete C. Liebermann[4]). Die Zusammensetzung derselben entsprach der Formel $C^{11}H^{17}NO^{2}$, sie bestand aus Anhydroekgoninmethylester und stammt wohl nicht unmittelbar aus der Pflanze, sondern stellt wohl ein durch Einwirkung von Alkohol und Salzsäure entstandenes Produkt dar.

W. K. Schulz[5]) hat die Cocaine des deutschen Handels einer vergleichenden Prüfung hinsichtlich des Gehaltes an Isatropylcocain und Cinnamylcocain unterzogen. Zur Prüfung auf Reinheit empfiehlt er die von Böhringer vorgeschlagene Modifikation der Mc Laganschen Reaktion, die sich auf das Verhalten gegen Ammoniak von genau bestimmter Konzentration gründet.

Über eine Synthese des Arecaidins berichtet Wohl[6]). Danach kommen Arecaidin und Arecolin die nachstehenden Konstitutionsformeln zu:

```
         CH                      CH
  CH₂ ╱    ╲ C.COOH       CH₂ ╱    ╲ C.COOCH³
  CH₂ ╲    ╱ CH²          CH₂ ╲    ╱ CH²
        N.CH³                   N.CH³
     Arecaidin                Arecolin
```

Ephedrin und Pseudoephedrin sind nach den bisherigen Erfahrungen als Phenylmethylamino-propanole aufzufassen; über

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1907, S. 312, 389. — [2]) Ibid., S. 586. — [3]) Berl. Ber. 40, 2604. — [4]) Ibid., S. 3602. — [5]) Pharm. Ztg. 1907, S. 447. — [6]) Berl. Ber. 40, 4712.

die Stellung der Hydroxyl- und der Methylimidgruppe in der Seitenkette ist nichts positives bekannt. Nachdem H. Emde[1]) über das Chlorhydrin des Styryltrimethylammoniums zum 1-Phenyl-3-trimethylammonium-propanol(2), weiter E. Fourneau[2]) mit Hilfe der Grignardschen Synthese zu dem 1-Phenyl-3-trimethylammonium-propanol(1) gelangt war, schloß Emde[3]) daraus, daß diese beiden Choline von den mit ihnen isomeren quaternären Ammoniumbasen des Ephedrins und des Pseudoephedrins verschieden sind, daß in keinem der beiden Alkaloide die Methylimidgruppe endständig sein könne. Gewisse Überlegungen über den Einfluß einer olefinen oder cyklischen Kohlenstoffdoppelbildung machen es vielmehr im Vereine mit dem Verlauf des Hofmannschen Abbaues wahrscheinlich, daß, vom Benzolkern gerechnet, die Methylimidgruppe α-, die Hydroxylgruppe β-ständig ist:

$$C_6H_5.CH.CH.CH^3$$
$$N<^{CH^3}_{H} \quad OH$$

In den beiden Alkaloiden liegt ein Fall ungleichhälftiger Asymmetrie vor. Diese Auffassung erhält eine Stütze darin, daß es E. Schmidt[4]) gelungen ist, Pseudoephedrin durch Erhitzen mit 25proz. Salzsäure in Ephedrin umzulagern, d. h. durch dieselbe Behandlungsweise, durch die Ephedrin in Pseudoephedrin umgewandelt wird. Die im vorjährigen Berichte angegebene Formel für Ephedrin läßt nach Emde analoge Isomerieverhältnisse und Spaltungsprodukte voraussehen, wie die obige; außer diesen beiden Formeln kommen aber nach Emde von den neun unter gewissen Voraussetzungen denkbaren keine mehr für Ephedrin und Pseudoephedrin in Frage.

Zur Titration von Chinabasen empfehlen Rupp und Seegers an Stelle von Hämatoxylin als Indikator das p-Nitrophenol, Dinitrophenolphtaleïn, und für stärker gefärbte Lösungen das Tetrachlortetrabromphenolphtaleïn, zu dessen Darstellung Vorschriften gegeben werden.

Zur Ausführung der Herapathitreaktion des Chinins ist von Christensen als besonders brauchbares Reagens eine Lösung von 1 Tl. Jod in 1 Tl. 50proz. Jodwasserstoffsäure, 0,8 Tle. Schwefelsäure und 50 Tle. 10proz. Weingeist empfohlen[5]).

Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Opiumbasen haben Freund u. Speyer[6]) gearbeitet.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1906, S. 269. — [2]) Journ. Pharm. Chim. 1907, p. 593. — [3]) Arch. d. Pharm. 1907, S. 662. — [4]) Ibid. — [5]) Ber. d. pharm. Ges. 1906, Nr. 9. — [6]) Chem.-Ztg. 1906, Nr. 97.



Das **Studium der Glykoside** wurde auch in dem Berichtsjahre wiederum durch die Arbeiten Em. Bourquelots und seiner Schüler wesentlich gefördert.

Schon im Vorjahre wurde über eine Arbeit von Em. Bourquelot berichtet, nach der es möglich ist durch Emulsin, welches zahlreiche Glykoside spaltet, diese in Pflanzenteilen nachzuweisen. Der Nachweis beruht auf der Tatsache, daß alle durch Emulsin spaltbaren Glykoside linksdrehend sind und sich von der rechtsdrehenden Dextrose ableiten. Man braucht daher nur, um durch Emulsin spaltbare Glykoside in einer wässerigen Lösung vegetabilischen Ursprungs nachzuweisen, dieser Lösung ein wenig Emulsin hinzuzufügen. Ist ein solches Glykosid vorhanden, so findet unter dem Einfluß des Enzyms ein Umschlag der ursprünglichen Drehung nach rechts und gleichzeitig die Bildung eines alkalische Kupferlösung reduzierenden Zuckers statt. Bourquelot hat mit diesem Verfahren in zahlreichen Organen, so in 48 frischen unterirdischen Organen, 7 frischen Rinden, 12 getrockneten Samen, sowie in Blättern von 11 Caprifoleaceen, 7 Oleaceen, 12 Ranunculaceen, 7 Coniferen Glykoside nachgewiesen und dadurch erkannt, daß die Zahl der durch Emulsin spaltbaren naturellen Glykoside, welche seither nur etwa 10 betrug, eine außerordentlich große, wohl nach Hunderten zu zählende ist. Die Untersuchungen ergeben aber, daß entgegen von dem, was man bisher angenommen hat, es nicht die Reserveorgane (Rhizome und Samen) sind, welche die Glykoside am häufigsten enthalten, sondern die Blätter. Auch wechseln die Mengenverhältnisse der Glykoside mit dem Verlaufe der Vegetation und verschwinden zu gewissen Zeiten vollständig, wie dies für Syringin Vintilesco nachgewiesen hat. Das Emulsinverfahren kann aber nicht nur zum qualitativen Nachweis der Glykoside, sondern auch zur Bestimmung der Menge derselben dienen, da der Umschlag der Drehung nach rechts ebenso wie die Menge der gebildeten Dextrose proportional der Menge des gespaltenen Glykosids sind [1]).

L. Rosenthaler schlägt für Glykoside die folgende Definition vor: Glykoside sind Verbindungen von Kohlehydraten mit organischen Nichtkohlehydraten, die unter Aufnahme von Wasser in ihre Komponenten gespalten werden können. Als Haupteinteilungsprinzip werden ferner die Aglykone, für die Nebeneinteilung die Kohlehydrate vorgeschlagen. Die Aglykone werden in stickstofffreie und stickstoffhaltige und in stickstoff- und schwefelhaltige eingeteilt, weiterhin in aliphatische, heterocyklische und hydrocyklische Körper. Diejenigen Glykoside, deren Glykon aus mehreren

[1]) Arch. d. Pharm. 1907, S. 172.

Körpern besteht, werden bei dem jeweil kompliziertesten Aglykon untergebracht.

Das Glykosid der Kirschlorbeerblätter — Prulaurin — wurde von H. Hérissey [1]) isoliert. Dasselbe Glykosid wurde von Hérissey auch in Cotoneaster microphylla (Rosacee) nachgewiesen. Demselben kommt die Formel $C^{14}H^{17}NO^{6}$ zu, und erfolgt die Spaltung desselben durch Emulsin nach der Gleichung

$$C^{14}H^{17}NO^{6} + H^{2}O = C^{7}H^{6}O + HCN + C^{6}H^{12}O^{6}.$$

Das Prulaurin ist als ein Isomeres des Amygdonitrilglykosides von E. Fischer und des Sambunigrins, welches Em. Bourquelot und Danjou [2]) aus den Blättern von Sambucus nigra isolierten, anzusehen.

Nach Em. Bourquelot und H. Hérissey gruppieren sich die Blausäure liefernden Glykoside in zwei Reihen, nämlich in die Amygdaline (Amygdalin und das daraus durch Barythydrat sich bildende Isoamygdalin), welche als Phenylglycolsäurenitrilbioside von der Formel $C^{20}H^{27}NO^{11}$ aufzufassen sind, und in die Phenylglycolsäurenitrilglykoside, $C^{14}H^{17}NO^{6}$, zu denen das Amygdonitrilglykosid, Prulaurasin und Sambunigrin gehören. Amygdalin zerfällt bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure in Ammoniak, Traubenzucker und Linksphenylglykolsäure (Mandelsäure), Isoamygdalin, die Racemform liefert unter den gleichen Bedingungen inaktive Phenylglycolsäure (eine Racemform von Links- und Rechts-Phenylglykolsäure). Experimentell wurde nachgewiesen, daß das Amygdalin ebenso wie das Amygdonitrilglykosid als Derivate des Links-Phenylglykolsäurenitrils angesehen werden müssen. Das Amygdonitrilglykosid E. Fischers ist nach den Verfassern ein Derivat der Links-Phenylglykolsäure, das Sambunigrin ein Derivat der Rechts-Phenylglykolsäure. Bei der Behandlung mit kleinen Mengen Baryumhydroxyd geht das Sambunigrin in Prulaurasin über, ebenso das Isoamygdalin durch Einwirkung eines löslichen Fermentes [3]). Hérissey [4]) hat das Amygdonitrilglykosid in Cerasus Padus Delarb. nachgewiesen.

Ch. Lefebore [5]) hat aus den jungen Zweigen der Eibe — Taxus baccata — ein Glykosid isoliert, welches von den bisher aus der Familie der Coniferen isolierten Glykosiden — Coniferin und Piceïn — verschieden ist, und mit dem Namen Taxikalin belegt. Dasselbe kristallisiert in farblosen Nadeln aus Alkohol wasserfrei, aus Wasser dagegen wasserhaltig, welche bei 170 bis 171° bzw. 164 bis 165° schmelzen. Die Zusammensetzung des Taxikalins entspricht den Formeln $C_{13}H_{22}O_{7}$ bzw. $C_{13}H_{22}O_{7}$

[1]) Arch. d. Pharm. 1907, S. 463. — [2]) Ibid., S. 204. — [3]) Ibid. 1908, S. 638. — [4]) Ibid. 1907, S. 641. — [5]) Ibid., S. 486.



$+ 2H_2O$. Derselbe Forscher veröffentlichte eine ausführliche Arbeit über die Anwendung der biochemischen Methode zum Nachweise der Zuckerarten und der Glykoside in der Familie der Taxineen [1]).

Wie Vintilesco [2]) nachwies, findet sich Syringin nicht nur in der Rinde des Flieders und Ligusters, sondern in allen Organen dieser Pflanzen. Da sich dies Glykosid in den jungen Blättern in beträchtlichen Mengen, in allen Blättern nur in kleinen Quantitäten vorfindet, folgert Vintilesco mit Recht, daß das Syringin kein Abfallprodukt der Lebenstätigkeit der Pflanze ist.

Kiliani [3]) hat Molekulargewichtsbestimmungen des Digitoxins mit der Beckmannschen Siedepunktsmethode ausgeführt, aber gefunden, daß bei dem hohen Molekulargewichte desselben nur schwankende Näherungswerte erhalten werden können. Digitoxin spaltet sich nach Kiliani schon durch kurzes Aufkochen mit 85proz. Alkohol unter Abgabe von Zucker; das Digalen Cloëttas hält er nicht für einen einheitlichen Körper, sondern für ein hochprozentiges Digitaleïn, dessen Reindarstellung zurzeit noch nicht möglich gewesen ist.

Nach Untersuchungen von Herrmann [4]) ist das Isorottlerin Perkins identisch mit dem Rottlerin, dem die Formel $C_{33}H_{30}O_9$ zukommt. Bei der Oxydation desselben erhielt Herrmann Benzoësäure und Zimtsäure und durch Einwirkung von nascierendem Wasserstoff in alkalischer Lösung Methylphloroglucin und Dimethylphloroglucin, während Telle [5]) neben diesen auch Trimethylphloroglucin und neben Zimtsäure auch Essigsäure erhielt. Das Auftreten der methylierten Phloroglucine ist deshalb bemerkenswert, weil auch andere als Bandwurmmittel verwandte Pflanzenstoffe wie Filixsäure und Kussin sich als Phloroglucinderivate erwiesen haben.

Entgegen den Untersuchungen von Wintgen bleibt Richard Weil [6]) bei seiner früheren durch Untersuchungen gestützten Behauptung, daß das Solanin das Produkt bakterieller Einwirkung ist.

Untersuchungen über das Glycyrrhizin, den Süßstoff des Süßholzes, veröffentlichen A. Tschirch und H. Cederberg [7]).

Die Wertbestimmung des Rhabarbers auf Grund des Gehaltes an die Abführwirkung desselben bedingenden freien und gebundenen Oxymethylanthrachinonen hat A. Tschirch [8]) schon früher nach einem kolorimetrischen Verfahren ausgeführt. Dies ist von A. Tschirch und J. Edner jetzt durch ein Fällungsverfahren ersetzt, dessen Resultate aber die Richtigkeit der auf

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1907, S. 493. — [2]) Ibid., S. 486. — [3]) Berl. Ber. 1907, S. 2997. — [4]) Arch. d. Pharm. 1907, S. 69 u. 385. — [5]) Ibid., S. 69. — [6]) Ibid., S. 70. — [7]) Ibid., S. 97. — [8]) Ibid., S. 150.

kolorimetrischem Wege ermittelten Werte bestätigen. Das Verfahren stützt sich auf die Tatsache, daß Phenole als Oxyazokörper mittels p-Diazonitroanilin quantitativ ausgefällt werden, also auch die Oxymethylanthrachinone, welche Phenolcharakter besitzen. So vollzieht sich der Vorgang bei Chrysophansäure nach der Gleichung:

$$C^6H^4(NO^2)N.NCl + C^{15}H^8O^2(OH)_2 + 3NaOH$$
$$= [C^6H^4(NO^2)N.N.C^{15}H^7O^2(ONa)_2] + NaCl + 3H^2O,$$

so daß das Gewicht des entstehenden Niederschlages sich zum Gewichte des in ihm enthaltenen Chrysophannols wie 4,47 : 2,54 (rund 4,5 zu 2,5) verhält.

Über die gerbstoffartigen Bestandteile der Rhabarberwurzel liegen Untersuchungen von Goris und Crede[1]) vor.

E. Beckmann hat gemeinsam mit P. Danckworth[2]) an der Hand umfangreicher Untersuchungen nachgewiesen, daß auf ebullioskopischem und kryoskopischem Wege bequeme Aufschlüsse über den Gehalt von Drogen und Gewürzen, unlöslichen Stoffen und besonders an ätherischen Ölen erhalten werden können.

Die Kondensation von Paraphenylendiamin, β-Naphtylamin und β-Naphtylhydrazin mit Aldehyden und Ketonen will S. Rothenfusser[3]) benutzen, um gewisse ätherische Öle in Gewürzen, Spirituosen usw. zu bestimmen.

M. Kuntze[4]) untersuchte das ätherische Öl von Cardamine amara L. und von Brassica rapa var. rapifera Metzger.

Hefe und Hefeextrakte kommen immer mehr zur arzneilichen Verwendung. Solche sind z. B. Trygase, Zymin, Furunculin usw.

Die Chemie der Hefeextrakte behandelt eine Arbeit von A. Wiebold[5]), in welcher namentlich auf die Bedeutung derselben als Nahrungsmittel (Gehalt an stickstoffhaltigen Nährstoffen, Phosphate) hingewiesen wird.

---

[1]) Pharm.-Ztg. 1907, S. 406. — [2]) Arch. d. Pharm. 1907, S. 211. — [3]) Ibid., S. 360. — [4]) Ibid., S. 657. — [5]) Ibid., S. 291.

Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel.

Von

Heinr. Beckurts.

Auf dem XIV. Internationalen Kongreß für Hygiene und Demographie vom 23. bis 29. September 1907 in Berlin sind wichtige, die Kontrolle des Handels mit Nahrungs- und Genußmitteln betreffende Fragen erörtert worden. Von Allyre Chassevant, E. Ludwig, Kerp und Wiley wurde über den Stand der Nahrungsmittelgesetzgebung und -Überwachung in den verschiedensten Ländern referiert, Hueppe, R. Abel, J. König und André sprachen über die Bedürfnisse der Nahrungsmittelgesetzgebung, während über den Stand der Verwendung von Konservierungsmitteln für Nahrungs- und Genußmittel Max Gruber im Verein mit B. Lehmann und Th. Paul referierten und allgemeine, sowie spezielle Schlußsätze zur Annahme und Beachtung empfahlen.

Lehrbuch der gerichtlichen Chemie von Prof. Dr. G. Baumert, Prof. Dr. Dennstedt und Dr. F. Voigtländer, Braunschweig 1907. Friedr. Vieweg u. Sohn. Von diesem Werke liegt, nachdem 1906 schon der II. Band erschienen ist, jetzt auch der I. Band vor. Während der II. Band den Nachweis von Schriftfälschungen, Blut, Sperma usw. behandelt, wird in dem jetzt vorliegenden I. Teile der Nachweis von Giften und gesundheitsschädlichen Stoffen in Leichenteilen, sowie Nahrungs- und Genußmitteln usw. besprochen.

Die Praxis des Chemikers bei Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln, Gebrauchsgegenständen usw. Von Hofrat Dr. Fritz Elsner ist in 8. Aufl. erschienen. Hamburg 1907. Verlag von Leopold Voß.

Milchmerkblatt (Milch und Milcherzeugnisse). Bearbeitet vom Kaiserl. Gesundheitsamte Berlin 1907. Verlag von Julius Springer. Dasselbe behandelt Milcherzeugung und Milchverbrauch, Zusammensetzung der Milch, gesundheitliche Bedeutung der Milch, Gewinnung und Behandlung der Milch, Milchfehler Milcherzeugnisse.

Übersicht über die Jahresberichte der öffentlichen Anstalten zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln im Deutschen Reiche für das Jahr 1903. Bearbeitet im Kaiserlichen Gesundheitsamte. Berlin 1906. J. Springer.

Die Anstalten zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln. Statistische Erhebungen, im Auftrage der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker und unter Mitwirkung von H. Beckurts, E. Rupp, Mayrhofer und anderen. Bearbeitet von J. König und A. Juckenack. Berlin 1907. J. Springer.

Der Nahrungsmittelchemiker als Sachverständiger. Anleitung zur Begutachtung der Nahrungs- und Genußmittel und Gebrauchsgegenstände nach den gesetzlichen Bestimmungen und praktischen Beispielen. Von Prof. Dr. C. A. Neufeld. Berlin 1907. J. Springer.

Von den zahlreichen Arbeiten, welche in dem Berichtsjahre über die Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln ausgeführt sind, ist in dem Nachstehenden nur ein kleiner Teil berücksichtigt worden, von dem angenommen wurde, daß demselben ein größeres Interesse entgegengebracht oder besondere Bedeutung zugeschrieben wurde.

Die „Vereinbarungen“ über Milch und Milcherzeugnisse sind von dem Ausschuß der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker einer Umarbeitung unterzogen worden. Über dieselbe berichtete H. Weigmann[1]) auf der 6. Jahresversammlung der genannten Vereinigung.

Die hygienische Überwachung des Verkehrs mit Milch hat H. Grosse-Bohle[2]) zum Gegenstand eingehender Erörterungen gemacht. Nach ihm hat sich die hygienische Untersuchung der Milch zu erstrecken: 1. regelmäßig auf die Prüfung der Sauberkeit, 2. regelmäßig auf die Bestimmung des Zersetzungsgrades, 3. in gewissen Fällen auf den Nachweis gekochter Milch, 4. häufig auf die Ermittelung von Konservierungsmitteln. Die zur Ausführung dieser Untersuchungen vorgeschlagenen Methoden werden kritisch

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1907, S. 65. — [2]) Ibid., S. 78.

besprochen, an der Hand reicher Erfahrungen werden geeignete Methoden empfohlen.

Die Herstellung tadelloser Kindermilch war Gegenstand eingehender Erörterung auf dem 14. internationalen Kongreß für Hygiene und Demographie in Berlin, die Referate erstatteten A. Weber, Ch. Porcher und E. Nicolas.

Den refraktometrischen Nachweis des Wasserzusatzes zur Milch behandelte E. Ackermann[1]).

Nach F. Baier und P. Neumann[2]) bietet die refraktometrische Untersuchung der Milch vor dem Gerberschen acidbutyrometrischen Verfahren den Vorzug, daß man bei ihr mit der Fettbestimmung gleichzeitig auch Anhaltepunkte über die sonstige Beschaffenheit der Milch erhält, so daß nur die verdächtigen Proben einer chemischen Prüfung zu unterziehen sind.

An Stelle von Kaliumdichromat empfiehlt P. Grélot[3]) Sublimat als Konservierungsmittel der Milch. Er empfiehlt zu 1 Liter Milch je eine Pastille aus 0,05 g Quecksilberchlorid und 0,0125 g Ammoniumchlorid zu fügen.

Die Zulässigkeit eines Zusatzes von Formaldehyd zur Handelsmilch, welche bekanntlich seinerzeit von v. Behring empfohlen war, wird in einem Gutachten der preußischen wissenschaftlichen Deputation für das Medizinalwesen vom 24. April 1907 verneint[4]).

Zur Untersuchung der Milch auf ihren Keimgehalt mit Hilfe von Indigocarmin empfiehlt Vaudin[5]) die Indigocarminlösung so einzustellen, daß sich gleiche Volumina der Indigocarminlösung (1 : 1000) und Kaliumpermanganatlösung (0,15 : 1000) entfärben. Das Verfahren beruht darauf, daß die Indigocarminlösung, von der man 5 Tropfen 100 ccm Milch zusetzt, durch die aeroben Mikroorganismen entfärbt wird, und zwar um so schneller, je größer der Gehalt der Milch an Mikroorganismen, d. h. je unsauberer die Milch ist.

Auf eine umfangreiche Arbeit von W. Arnold[6]) „Beiträge zum Ausbau der Chemie der Speisefette“ kann hier nur verwiesen werden.

M. Siegfeld hat Untersuchungen über die Fettsäuren der Butter angestellt. Aus der Verseifungszahl wurde die Gesamtmenge der Fettsäuren, aus der Jodzahl die Ölsäure berechnet. Das mittlere Molekulargewicht der festen nicht flüchtigen Fettsäuren wurde zu 237,2 bis 240 gefunden. Da das Molekulargewicht der

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1907, Nr. 4. — [2]) Ibid., Nr. 7. — [3]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1907, Nr. 8 u. 9. — [4]) Ministerialblatt f. Med. usw. Angelegenheiten 1907, Nr. 16. — [5]) Journ. de Pharm. d'Anvers 1907, Nr. 18. — [6]) Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. 1907, S. 147.

Stearinsäure 284, der Palmitinsäure 256, der Myristinsäure 228 ist, zieht Siegfeld daraus den Schluß, daß Stearinsäure im Butterfett entweder gar nicht oder in nur ganz untergeordneter Menge vorkommt, daß dagegen die Myristinsäure einer der Hauptbestandteile ist[1]).

Zur Identifizierung tierischer Fette in Gemengen mit anderen tierischen Fetten hat E. Polenske[2]) ein neues Verfahren ausgearbeitet, welches sich auf die Beobachtung gründet, daß die Temperaturdifferenz zwischen dem Schmelz- und Erstarrungspunkt bei den Fetten verschiedener Tiere nicht gleich groß ist, dagegen für das Fett jeder Tierart eine ziemlich konstante Größe besitzt. Die Differenz bezeichnet Polenske als D. Z. Er fand für die Butter die D. Z. zu 12,5 (S. P. = 34,5, E. P. = 22), für Schweineschmalz 20,2 (S. P. = 49, E. P. = 28,8), für Rindertalg zu 14,5 (S. P. 49,7, E. P. = 35,2).

Polenske hat beobachtet, daß geschmolzenes Schweineschmalz, welches bei höheren, 100° aber nicht übersteigenden Temperaturen mit Wasser gesättigt worden ist, sich sofort deutlich trübt, sobald die Temperatur um 2° unter die Sättigungstemperatur herabsinkt, und ermittelte, daß sich bei 96° etwa 0,45 Proz. und bei 42° etwa 0,15 Proz. Wasser im Schmalz lösen. Auf diese Tatsachen hat Polenske[3]) ein Verfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes im Schmalz gegründet.

Nach E. Gerber[4]) sind eine ganze Anzahl gebräuchlicher Gewürzstoffe geeignet Sesamölreaktion mit Zinnchlorür oder Furfurol-Salzsäure vorzutäuschen, namentlich sind es viele Körper aldehydartiger Natur, welche mit Zinnchlorür deutliche Rotfärbung geben. P. Soltsien und Fr. Peltzer[5]) haben diese Angaben von Gerber bestätigt.

Die Halphensche Reaktion auf Baumwollsamenöl läßt sich nach E. Rupp[6]) zweckmäßig in einer in siedendes Wasser eingetauchten gewöhnlichen Glasstöpselflasche ausführen, deren Stopfen durch Bindfaden oder Pergamentpapier festgehalten wird. Dadurch wird erreicht, daß Schwefelkohlenstoffkonzentration und Reaktionstemperatur dauernd konstant sind, infolgedessen bei Anwesenheit kleiner Mengen von Baumwollsamenöl, selbst solcher von 1 bis 2 Proz., diese noch deutlich erkannt werden.

Als Ursache der Becchischen und Halphenschen Reaktion ist nach N. Petkow[7]) nicht ein und dieselbe Substanz anzusehen. Es gibt nach ihm Baumwollsamenöle, die sich nicht

[1]) Milchw. Zentralbl. 1907, Nr. 7. — [2]) Arb. aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 1907, Heft 3. — [3]) Ibid., Heft 2. — [4]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genußm. 1907, Nr. 2. — [5]) Die Fettindustrie 1907, Nr. 10. — [6]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genußm. 1907, Nr. 2. — [7]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1907, Nr. 2.

gleichartig gegen beide Reaktionen verhalten, weshalb es notwendig ist, zur Kontrolle beide Reaktionen auszuführen.

In einer umfangreichen Arbeit über den Gehalt des Rind- und Hammeltalges an Tristearin von A. Bömer[1]) hat dieser festgestellt, daß der sogenannte doppelte Schmelzpunkt der aus Schmelzfluß erstarrten Glyceride bedingt ist durch das Vorhandensein zweier physikalisch-isomerer Modifikationen der Glyceride, von denen die eine labil und die andere stabil ist. Beim schnellen Abkühlen der bis zum Schmelzpunkt der stabilen Modifikation erhitzten Glyceride gehen diese in die labile Modifikation über, die ihrerseits bei dem sogenannten ersten Schmelzpunkte wieder in die stabile Modifikation übergeführt wird. Der sogenannte erste Schmelzpunkt ist daher der „Umwandlungspunkt" der labilen Modifikation in die stabile. Nach Bömer ist zur Kennzeichnung der Glyceride in erster Linie der Schmelzpunkt der aus Lösung kristallisierten Glyceride geeignet, doch empfiehlt es sich auch den Schmelzpunkt der aus Schmelzfluß erstarrten Glyceride zu bestimmen, um aus dem Verhältnisse beider Schmelzpunkte zueinander Schlüsse auf die Reinheit der Glyceride zu ziehen. Rinds- und Hammeltalg enthält nach Bömer entgegen den früheren Arbeiten von Hansen, Kreis und Hafner Tristearin, dessen Menge im Rindstalg etwa $1^1/_2$, im Hammeltalg 3 Proz., im Rindspreßtalg des Handels 4 bis 5 Proz. beträgt.

Nach Rusche bietet die quantitative Bestimmung des Glykogens keine Mittel zum sicheren Nachweis von Pferdefleisch, da namentlich in geräuchertem und gepökeltem Fleisch Glykogen nach und nach verschwindet, und Rind-, Kalb- und Schweinefleisch häufig ebenso große Mengen Glykogen wie Pferdefleisch enthalten.

Den Nachweis von Natriumthiosulfat in Fleisch neben Sulfiten führt A. Gutmann[2]) durch die von v. Pechmann und Ph. Mank seinerzeit aufgefundene Reaktion, wonach sich Natriumthiosulfat in wässeriger Lösung mit Cyankalium glatt in Natriumsulfit und Rhodankalium umsetzt:

$$Na^2S^2O^3 + KCN = Na^2SO^3 + KCNS.$$

Da die Reaktion in der Kochhitze quantitativ verläuft, kann sie auch zur quantitativen Bestimmung des Natriumthiosulfats dienen. Man bestimmt dann zunächst das Cyankalium nach Liebig und dann das Rhodankalium nach Volhard mit $^n/_{10}$ Silbernitratlösung.

Feinere Backwaren erhalten namentlich in Holland geringe Zusätze von Seife, um dieselben lockerer zu machen. Die im Handel befindlichen seifehaltigen Zwiebacksüßpräparate verfolgen

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1907, S. 90. — [2]) Ibid., Nr. 5.

den Zweck an Eiern, welche die Bindung des Fettes mit dem Teige bewirken, zu sparen und den Backwaren den Schein einer besseren Beschaffenheit zu verleihen. Nach K. Fischer und O. Gruenert[1]) ist der Gehalt an Seife nur gering, beträgt meist weniger als 1 Proz. Natronseife.

Auf der 6. Versammlung der Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker am 10./11. Mai 1907 in Frankfurt wurden die im Vorjahre erwähnten Änderungen an den „Vereinbarungen" über Fruchtsäfte und Marmeladen nach Referaten von W. Fresenius und F. Härtel, sowie derjenigen an den „Vereinbarungen" über Brauselimonaden nach dem Referate von A. Beythien einer zweiten Beratung unterzogen[2]).

Über die wichtigeren organischen Säuren in Fruchtsäften berichtete Jörgensen[3]).

Fruchtsäfte werden häufig mit Ameisensäure enthaltenden Konservierungsmitteln versetzt. Solche im Handel angebotene Mittel führen die Namen Alacet, Fructol, Werderol. Croner und Seligmann[4]) haben nachgewiesen, daß die Ameisensäure ein Ätzmittel und Blutgift darstellt und daher als Konservierungsmittel sehr bedenklich ist, entgegen den Angaben von Lebbin[5]), wonach täglich 0,5 g Ameisensäure in Form von Fruchtlimonade ohne Schaden vertragen wird. Zum Nachweis der Ameisensäure in Fruchtsäften werden nach Croner und Seligmann 100 Teile des Saftes mit 4 Teilen Wasser verdünnt, dann mit Salzsäure angesäuert und in Dampfstrom destilliert. Die zuerst übergehenden 500 ccm fängt man in Natronlauge auf, dampft die alkalische Flüssigkeit bis auf 10 cm ein, filtriert, versetzt mit Baryumchloridlösung, fällt das überschüssige Baryum mit Schwefelsäure aus und weist im Filtrat die Ameisensäure mit Quecksilberchloridlösung nach.

Die Himbeerkerne enthalten nach Krzizan[6]) etwa 14,6 Proz. eines im Petroleumäther löslichen gelben Öles, welches auf Glasplatten schon nach wenigen Tagen zu einem trockenen Häutchen eintrocknet.

Die Abänderungsvorschläge zu den „Vereinbarungen" über Honig wurden auf der 6. Versammlung der Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker von E. v. Raumer[7]) eingehend begründet.

A. Beythien[8]) erörterte die Anforderungen, welche von der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle an alkoholfreie Getränke zu stellen sind.

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1907, Nr. 11. — [2]) Ibid. — [3]) Ibid., Nr. 5. — [4]) Zeitschr. f. Hygiene 1902, S. 387. — [5]) Pharm. Ztg. 1906, Nr. 85. — [6]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1907, Nr. 14. — [7]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1907. — [8]) Ibid.

Darnach sind:

1. Alkoholfreie Getränke, deren Namen andeutet, daß sie Malz enthalten, wie alkoholfreies Bier, Malzgetränk, Malzol usw. Erzeugnisse, welche im wesentlichen aus Wasser, Hopfen und Malz ev. unter teilweisem Ersatz des letzteren durch Zucker hergestellt werden und mit Kohlensäure imprägniert sind. Mindestens die Hälfte des Extrakts soll dem Malz entstammen, Zusätze von Stärkesirup, Farb- und Aromastoffen, mit Ausnahme des Hopfenöls sind unzulässig.

2. „Alkoholfreie Weine" sind Erzeugnisse, welche durch Sterilisation von Traubenmost oder durch Entgeisten von Wein und nachherigem Zusatz von Zucker hergestellt und ev. mit Kohlensäure imprägniert sind.

3. Alkoholfreie Getränke, deren Name darauf hinweist, daß sie aus natürlichen Fruchtsäften bestehen, z. B. Heidelbeermost, Apfelsaft, dürfen nur den ihrer Bezeichnung entsprechenden ev. geklärten und mit Kohlensäure gesättigten Preßsaft frischer Früchte enthalten. Eine Beimischung von Wasser und Zucker darf nur in soweit erfolgen, als dadurch eine erhebliche Vermehrung nicht verursacht wird. Zusätze von organischen Säuren, Farb- und Aromastoffen, sowie Dörrobstauszügen sind ohne Deklaration unzulässig.

4. Kohlensäurehaltige Getränke von der Art der Brauselimonaden mit dem Namen einer bestimmten Fruchtart sind Mischungen von Fruchtsäften mit Zucker und kohlensäurehaltigem Wasser. Ihre Bezeichnung muß den zu ihrer Herstellung benutzten Fruchtsäften entsprechen, und letztere müssen den an echte Fruchtsäfte zu stellenden Anforderungen genügen.

5. Alkoholfreie Getränke, welche neben oder ohne Zusatz von natürlichem Fruchtsaft, Zucker und kohlensaurem Wasser noch organische Säuren oder natürliche Aromastoffe enthalten, dürfen nur unter deutlicher Deklaration dieser Bestandteile in den Verkehr gebracht werden. Ihre Bezeichnung darf nicht geeignet sein, die Erwartung eines ausschließlichen Fruchtsaftgetränkes zu erregen.

6. Die Verwendung künstlicher Fruchtäther und saponinhaltiger Schaummittel ist für alle alkoholfreien Getränke unzulässig.

7. Als „alkoholfrei" bezeichnete Getränke dürfen in 100 ccm nicht mehr als 0,42 g, entsprechend 0,5 Vol.-Proz. Alkohol enthalten.

Die Frage, ob ein fettreicher, d. h. 30 bis 35 Proz. Fett enthaltender Kakao dem weniger fettreichen vorzuziehen sei, ist auch in dem Berichtsjahre wiederum Gegenstand umfassender Erörterungen gewesen, ohne daß es möglich war, dieselbe endgültig zu lösen. Während Matthes und Müller gegen den Beschluß der Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker auf der Nürnberger Versammlung polemisieren, wonach Kakao mit weniger

als 25 Proz. Fett nicht mehr als Normalware betrachtet werden kann, und nachzuweisen versuchen, daß durch den zur Fettabpressung bis auf etwa 13 Proz. nötigen hohen Druck die Kakaomasse in Aroma und Geschmack keine Einbuße erleide, vertritt ein erfahrener Fachmann auf diesem Gebiete, P. Welmans[1]) den entgegengesetzten Standpunkt, wogegen L. Weil[2]), ebenso F. Elsner (Die Praxis des Chemikers) sich auf die Seite von Matthes stellen. Der Verband deutscher Schokoladefabrikanten, welcher bisher streng an der Forderung eines Mindestgehaltes an Fett im Kakao festgehalten hat, scheint in neuerer Zeit diesen Standpunkt aufgeben zu wollen, dürfte es mithin seinen Mitgliedern frei stellen, fettarme und fettreiche Kakao auf den Markt zu bringen.

Koffeïnfreier Kaffee wird neuerdings von der Kaffeehandelsgesellschaft in Bremen hergestellt und in den Verkehr gebracht. Der Kaffee ist erst, nachdem ihm der größte Teil des Koffeïns und Fettes entzogen ist, geröstet.

Die bewährtesten Mittel und Methoden zur Enthärtung des Wassers unterzog H. Klut[3]) einer kritischen Besprechung. Derselbe Verfasser empfiehlt zum qualitativen Nachweis von Eisen in Wasser eine zehnprozentige wässerige Lösung von Natriumsulfid, die sich in braunen gut verschlossenen Flaschen lange Zeit unzersetzt hält. Dieselbe gibt mit dem Wasser je nach der vorhandenen Eisenmenge grüngelbe bis braunschwarze Färbung. Zur quantitativen kolorimetrischen Eisenbestimmung eignet sich aber entgegen den Empfehlungen von Mouneyrat Natriumsulfid nicht besonders gut[4]).

Zum qualitativen Nachweis von Salpetersäure eignet sich nach H. Klut Brucin besser als Diphenylamin, weil die Brucinreaktion schärfer und empfindlicher ist. Zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure empfiehlt sich nach demselben Verfasser an erster Stelle die Methode von Schulze-Tiemann, an zweiter Stelle diejenige von Ulsch, welche auf Überführung der Salpetersäure durch naszierenden Wasserstoff in Ammoniak und maßanalytische Bestimmung des letzteren beruht.

Die Ergebnisse der amtlichen Weinstatistik für das Jahr 1905/06, versehen mit einer Einleitung von Dr. A. Günther finden sich abgedruckt im Heft 1, Bd. 27 der Arbeiten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes.

---

[1]) Pharm. Zeitg. 1907, S. 891. — [2]) Ibid., S. 913. — [3]) Ibid., S. 951. — [4]) Mitt. der Kgl. Prüfungsstelle f. Wasserversorgung 1907, Nr. 8.

Agrikulturchemie.

Von

A. Morgen und G. Fingerling.

Biographisches.

Im verflossenen Berichtsjahre hat die Agrikulturchemie wiederum den Tod eines eifrigen Förderers zu beklagen gehabt. Am 10. Februar verschied nach langem, schwerem Leiden der ehemalige Vorstand der agrikulturchemischen Versuchsstation zu Dahme, Professor Dr. R. Ulbricht. Geboren am 9. September 1834 als Sohn eines evangelischen Pfarrers in Tuttendorf bei Freiberg in Sachsen wurde er nach einer auf autodidaktischem Wege erlangten naturwissenschaftlichen Ausbildung 1858 Assistent bei Hellriegel. Nachdem er noch an der Versuchsstation zu Regenwalde und in Tharandt bei Stöckhardt kurze Zeit Assistent gewesen war, folgte er 1869 einem Rufe an die landwirtschaftliche Akademie in Ung.-Altenburg als Professor für Chemie und landwirtschaftliches Gewerbe. 1873 übernahm er auch die Leitung der dort von ihm begründeten Versuchsstation. Nach 15 jähriger Tätigkeit verließ er diesen Wirkungskreis, weil auch von ihm, der des Ungarischen nicht mächtig, die ungarische Sprache als Lehrsprache gefordert wurde. Nach Fittbogens Erkrankung im Jahre 1886 wurde ihm die Leitung der Versuchsstation Dahme übertragen. Durch inneren und äußeren Ausbau dieser Station war der Verblichene in der Lage, die schon von Hellriegel begonnenen und von Fittbogen fortgesetzten Forschungen auf breiterer Basis und mit Hilfe neuerer Methoden weiter zu führen und zu vollenden. Seinem treuen und gewissenhaften Forschungseifer verdanken wir eine große Anzahl wertvoller Arbeiten, die sich auf nahezu alle Gebiete der Agrikulturchemie erstrecken, und die auch nur dem Namen nach hier aufzuführen der uns zu Gebote stehende enge Raum verbietet. Erwähnt werden mögen nur seine Versuche über den Einfluß des Kalkens auf den Ertrag der einzelnen Kulturpflanzen.

Am 17. März starb zu Dahlem bei Steglitz an den Folgen eines Schlaganfalls der Direktor der Kaiserlich biologischen Anstalt für Land- und Forstwirtschaft, Geheimer Regierungsrat Dr. R. Aderhold. Geboren am 12. Februar 1865 zu Frankenhausen am Kyffhäuser, studierte der Verblichene nach Absolvierung des Nordhäuser Realgymnasiums in Jena und Berlin Naturwissenschaften, promovierte 1888 in Jena und war nach bestandenem Staatsexamen als Lehrer in Iserlohn, Dortmund und Geisenheim am Rhein tätig. 1891 wurde er Assistent an der pflanzenphysiologischen Versuchsstation zu Geisenheim, ging 1893 als Leiter der botanischen Abteilung der Versuchsstation an das pomologische Institut nach Proskau und folgte 1901 einem Ruf an das Kaiserliche Gesundheitsamt. Seit 1902 war er Direktor der neu gegründeten Kaiserlichen biologischen Anstalt zu Dahlem. Seine Arbeiten liegen auf önologischem und pomologischem Gebiet; auch der Pflanzenschutz erfuhr durch seine Forschungen eine ansehnliche Förderung.

Am 22. September verstarb in Middletown Professor Wilbour Olym Atwater. Der Verstorbene hat sich durch seine umfangreichen, gediegenen und mit bisher unerreichter technischer Meisterschaft durchgeführten Stoffwechselversuche an Menschen einen über die Neue Welt hinaus geachteten Namen gemacht. Bekannt dürfte das von ihm sinnreich konstruierte und mit allen Neuerungen der Technik versehene große Respirationskalorimeter sein, mit dessen Hilfe er uns wertvolle Aufschlüsse über die Verwertung der Nahrung beim Menschen gab.

Analytisches.

Eine Förderung erfuhr die agrikulturchemische Forschung und das Kontrollwesen durch folgende analytische Arbeiten:

E. Gutzeit[1]): Zur Bestimmung der Salpetersäure im Boden.

E. Mach[2]): Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln.

P. Wagner[3]) und seine Mitarbeiter: Die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure im Thomasmehl.

V. Schenke und P. Krüger[4]): Beitrag zur Bestimmung des Kalis nach der Überchlorsäuremethode in Düngemitteln, Boden, Schlamm, Stallmist, Ernteprodukten u. dgl.

G. Fingerling und A. Grombach[5]): Eine Modifikation der Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in den Futterkalken nach Petermann.

---

[1]) Landw. Versuchsstat. 65, 217. — [2]) Ibid. 66, 1. — [3]) Ibid. 66, 257. — [4]) Ibid. 67, 145. — [5]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 46, 756.

Atmosphäre und Wasser.

Durch ihre „Untersuchungen über den Einfluß von Wärme und Sonnenschein auf die Entwickelung des Hafers bei verschiedener Bodenfruchtbarkeit“[1]) bringen v. Seelhorst und J. Bünger experimentelle Belege, inwieweit die genannten Witterungsfaktoren bei gleichmäßiger mittlerer Feuchtigkeit des Bodens auf die Entwickelung und den Wasserverbrauch von Hafer einwirken. Die Versuche zeigen, daß im Anfangsstadium der Entwickelung der Wasserverbrauch keinen Unterschied aufweist bei schwacher und starker Stickstoffdüngung. Diese Verhältnisse änderten sich jedoch vollständig beim Fortschreiten der Vegetation in der Richtung, daß in ganz eminenter Weise die stärkere Stickstoffdüngung den Wasserverbrauch steigerte. Ähnlich war das Verhalten der Trockensubstanz; während in der ersten Wachstumsperiode bei stickstoffarmen und stickstoffreichen Böden fast die gleiche Zunahme zu konstatieren war, konnten im weiteren Verlaufe die auf dem schwächer gedüngten Boden stehenden Pflanzen mit den stärker gedüngten nicht gleichen Schritt halten. Aber die Stärke der Assimilation ging nicht parallel mit dem Wasserverbrauch, denn in der Zeit der stärksten Zunahme zeigten die Pflanzen den relativ geringsten Wasserverbrauch. Der stärkste Wasserkonsum wurde am Anfang und am Schluß der Vegetation zur Zeit der geringsten Trockensubstanzzunahme gefunden. Namentlich trat auch bei diesen Versuchen die große Bedeutung des Nährstoffreichtums in der Zeit des größten Wachstums in Erscheinung.

Bei ihren „Versuchen mit Sommerweizen“[2]) gingen die oben genannten beiden Forscher dem Einfluß nach, den verschiedene Standweite, verschiedene Düngung und verschiedener Wassergehalt des Bodens auf die Entwickelung des Sommerweizens unter besonderer Berücksichtigung der Ährenbildung ausüben. Auch bei diesen Versuchen hat der Wassergehalt des Bodens und die verschiedene Stickstoffdüngung in derselben Weise auf den Wasserverbrauch und die Trockensubstanzzunahme gewirkt, wie oben geschildert wurde. Dazu kommt, daß die Pflanzen, denen in ergiebiger Weise Wasser und Stickstoff zur Verfügung gestellt wurden, die schwersten Ähren ausbilden konnten; ferner ließ sich ein Einfluß vom Wassergehalt des Bodens und der Stickstoffdüngung auf die Zahl der Ährchen feststellen, insofern, als zwar bei Stickstoffarmut der Wassergehalt hinsichtlich der Ährchenzahl bedeutungslos blieb, dagegen auf stickstoffreichem Boden der höhere Wassergehalt auch die Zahl und die Qualität der Ährchen günstig beeinflußte. Die Standweite äußerte ihre Wirkung in der Richtung, als bei dichtem

[1]) Journ. f. Landwirtschaft 55, 233. — [2]) Ibid. 55, 246.

Stande die Zahl und Qualität der Ährchen abnahm, namentlich stieg die Zahl der tauben Ährchen. Schließlich konstatierten diese Versuche auch eine gewisse Abhängigkeit der Form und des Tausendgewichts der Körner von den genannten Wachstumsfaktoren.

Interessante Aufschlüsse über den Einfluß der Regenmenge in den letzten beiden Jahrzehnten auf die Höhe der Ernteerträge bei den verschiedenen Kulturpflanzen gibt Schneidewinds Bericht [1]) über die Versuchswirtschaft Lauchstädt. Aus dieser Zusammenstellung von Regenmenge und Ernteausfall geht hervor, daß, wie bekannt, in trockenen Jahren mit niedrigen Erträgen die Körnerfrüchte proteïnreicher, die Wurzelgewächse kohlehydrat- und proteïnreicher sind als in nassen Jahren. Der in den trockenen Jahren konstatierte Ernteausfall ist mithin nicht so groß, als es nach dem Rohertrage den Anschein hat.

Boden.

Bei der großen Bedeutung, die die analytische Ermittelung des Düngerbedürfnisses eines Bodens für die Agrikulturchemie besitzt, ist es freudig zu begrüßen, daß wieder eine Reihe von Forschern diesem wichtigen Thema ihre Aufmerksamkeit geschenkt haben. Wir nennen in erster Linie Mitscherlichs exakte Arbeit: „Eine chemische Bodenanalyse für pflanzenphysiologische Forschung“ [2]), in der dieser Forscher mit der ihm eigenen Gründlichkeit einen gangbaren Weg zeigt, um auf Grund von Bodenanalysen brauchbare Schlußfolgerungen für die Praxis gewinnen zu können.

Ferner folgert Opitz aus einer großen Anzahl „vergleichender Untersuchungen über die Ergebnisse von chemischen Bodenanalysen und Vegetationsversuchen“ [3]), daß ein Gehalt von 0,1 Proz. (in 10 proz. Salzsäure) löslicher Phosphorsäure im Boden mit annähernder Sicherheit als befriedigend angesehen werden darf. Bei schwerem Boden zeigt ein unter 0,1 Proz. liegender Gehalt an Kali mit ziemlicher Sicherheit einen Kalimangel an, bei leichten Böden dagegen deutet ein über 0,1 Proz. liegender Kaligehalt auf eine ausreichende Menge hin.

Weibull stellte bei seinen „Studien über schwedische Ackerböden“ [4]) fest, daß zum Klassifizieren von Normalböden (Geschiebelehm usw.) die Bestimmung der in konzentrierter Schwefelsäure löslichen Tonerde besonders geeignet sei.

J. König und seine Mitarbeiter liefern einen weiteren Beitrag zur Kenntnis der „Beziehungen zwischen den Eigenschaften

[1]) Landw. Jahrb. 36, 574. — [2]) Ibid. 36, 185. — [3]) Ibid., S. 909. — [4]) Journ. f. Landwirtschaft 55, 215.



des Bodens und der Nährstoffaufnahme durch die Pflanzen"[1]), indem sie auf sechs typischen Böden nach einer eingehenden chemischen und physikalischen Untersuchung Pflanzen zogen und in diesen nach Ermittelung des Erntegewichts den Gehalt an aufgenommenen Mineralstoffen feststellten. Durch Vergleichung der durch die Pflanzen aufgenommenen Nährstoffe mit dem durch die üblichen Lösungsmittel gefundenen Gehalt ermittelten sie in einer 2 proz. Citronensäurelösung das einfachste und ein für alle Fälle brauchbares Lösungsmittel. Ferner konstatierten sie, daß auch die Behandlung des Bodens mit Wasser unter Druck ein brauchbares Verfahren zur Bestimmung der leicht löslichen Nährstoffe abgibt, denn die hierdurch gelösten Bodennährstoffe kamen den durch die Pflanzen aufgenommenen Nährstoffmengen am nächsten. Eine bestimmte Beziehung zwischen den physikalischen Eigenschaften des Bodens und dem Pflanzenwachstum konnte bei den untersuchten Böden nicht festgestellt werden, weil sie sich erst zu kurze Zeit in gleichmäßiger Kultur befanden.

„Über die Verteilung von Nährstoffen in den verschiedenen feinen Bestandteilen des Bodens"[2]) hat Puchner gearbeitet und gefunden, daß der aus kalireichem Gneisgestein abstammende sandige Boden in seinen feineren mechanischen Bestandteilen durchschnittlich wesentlich kaliärmer ist als Lehm und Löß; überhaupt wurden bei den untersuchten Böden die mechanischen Bodenbestandteile mit zunehmender Feinheit kaliärmer. Auch der Gehalt an Kieselsäure und Natron nahm mit zunehmender Feinheit der Bodenbestandteile ab, dagegen der Gehalt an Tonerde, Eisen und Mangan zu; Kalk, Magnesia und Phosphorsäure zeigten in dieser Beziehung ein unregelmäßiges Verhalten.

Koch und seine Mitarbeiter studierten „Die Stickstoffanreicherung des Bodens durch frei lebende Bakterien und ihre Bedeutung für die Pflanzenernährung"[3]). Sie beobachteten eine Förderung der Luftstickstoff bindenden Bakterien durch Zuführung von Dextrose, Rohrzucker und löslicher Stärke zum Versuchsboden. Auch konnte der in Bakterienkörpersubstanz festgelegte Luftstickstoff schnell nitrifiziert werden, so daß eine Erhöhung der Ernte bei derartig behandelten Böden in die Erscheinung trat.

Düngung.

Die zwei jüngsten Kinder auf dem Markte künstlicher Düngemittel, der Kalkstickstoff und Kalksalpeter, haben auch im verflossenen Jahre die Forschung in Atem gehalten. So veröffent-

[1]) Landw. Versuchsstat. 66, 401. — [2]) Ibid. 66, 463. — [3]) Journ. f. Landwirtschaft 55, 355.

lichte Stutzer: „Untersuchungen über die Wirkung von Kalksalpeter“[1]) und die bei seinen „Versuchen in Vegetationsgefäßen über die Wirkung von Kalkstickstoff“[2]) erhaltenen Resultate. Der Versuchsansteller erhielt bei der Düngung von Hafer, Kartoffeln und Rüben mit Kalksalpeter gute Resultate. Auch fand er die schon von vielen Forschern früher konstatierte zufriedenstellende Düngerwirkung des Kalkstickstoffs bestätigt.

Ferner berichtet P. Wagner über die Erfahrungen, die er bei seinen in sehr großer Zahl ausgeführten Versuchsreihen gesammelt hat, in einer umfangreichen Arbeit: „Die Verwendbarkeit des Kalkstickstoffs zur Düngung der Kulturpflanzen“[3]), die in dem Satze gipfeln, daß der Düngewert des im Kalkstickstoff enthaltenen Stickstoffs 90 beträgt, wenn man den Düngewert des Salpeterstickstoffs = 100 setzt. Der Kalkstickstoff bewährte sich auch in allen Fällen als Stickstoffdünger bei den von B. Schulze[4]) ausgeführten Versuchen, wenn er tief genug in den Boden gebracht und nicht als Kopfdünger verwendet wurde.

Zu einem ähnlich günstigen Ergebnis führten die mehrjährigen vergleichenden „Versuche mit Kalkstickstoff, Stickstoffkalk und Kalksalpeter“[5]), die Steglich angestellt hatte.

Auch Sebelien fand durch seine „weiteren Düngungsversuche mit verschiedenen Salpetersorten“[6]) die von ihm im letzten Jahr mitgeteilten Ergebnisse bestätigt, denn er erhielt wieder durch Kalksalpeter dieselben Erträge wie bei Chilisalpeter. Besonders bemerkenswert aber ist noch sein Versuch mit dem noch nicht im Handel befindlichen sogenannten Sulfatnitrat, einem Präparat, das aus einer Mischung von Kalksalpeter und schwefelsaurem Ammoniak besteht, um dem Kalksalpeter die hygroskopische Eigenschaft zu nehmen. Wie vorauszusehen war, wirkte diese Mischung ebenso günstig wie Kalksalpeter.

Wie für den Kalkstickstoff und Kalksalpeter fand auch das Interesse für schwefelsaures Ammoniak, das bei den stetig steigenden Preisen von Chilisalpeter vollauf berechtigt ist, in einer Reihe von Arbeiten beredten Ausdruck. So veröffentlichte Süchting: „Kulturversuche und kritische Studien über die Wirkungsverhältnisse von Chilisalpeter und schwefelsaurem Ammoniak“[7]), die das Ergebnis zeitigten, daß das schwefelsaure Ammoniak in seiner Wirkung auf den Ertrag der Kartoffeln derjenigen des Chilisalpeters überlegen war. Auch die Stickstoffaufnahme der Kartoffeln bei der Düngung mit Kalksalpeter und schwefelsaurem Ammoniak war die gleiche. Das bei der

---

[1]) Journ. f. Landwirtschaft 55, 69. — [2]) Landw. Versuchsstat. 65, 275. — [3]) Ibid. 66, 285. — [4]) Fühlings Landw. Ztg. 56, 145. — [5]) Ibid. 56, 769. — [6]) Journ. f. Landwirtschaft 55, 293. — [7]) Ibid. 55, 1.



Nährstoffaufnahme der Pflanzen im Boden aus dem Chilisalpeter zurückbleibende Natron hat nach Süchtings Versuchen die Stickstoffaufnahme stark vermindert, wie denn auch durch das Natron die Kaliaufnahme der Pflanzen herabgesetzt wurde. Eine günstige Beeinflussung der Kartoffeln durch Natron war im Gegensatz zu Futterrüben, Gerste und Möhren nicht zu konstatieren.

Stutzer fand bei seinen „Untersuchungen über die Wirkung sehr hoher Gaben von schwefelsaurem Ammoniak bei Gegenwart von organischen Salzen und von kohlensaurem Kalk im Boden“ [1]) seine Vermutung bestätigt, daß die schon häufig beobachtete ungünstige Wirkung von organischer Substanz (namentlich Stroh) auf das Wachstum der Pflanzen auf eine Festlegung des Stickstoffs durch Bakterien zurückzuführen ist.

„Über den Einfluß einiger Kalkverbindungen auf den Düngewert des Ammonsulfats und Stickstoffkalks“ [2]) berichtet Alexander Stebutt in einer kleineren, in Hohenheim ausgeführten Arbeit. Er zog aus seinen Versuchen den Schluß: Die in der Praxis übliche Kalkdüngung — Ätzkalk, kohlensaurer Kalk und Gips — bei Vegetationsversuchen ist unter normalen Verhältnissen ohne Einfluß auf die Wirkung des Ammoniaksalzes und Stickstoffkalkes geblieben.

Böttcher [3]) hat den günstigen Einfluß, den das schwefelsaure Ammoniak auf die Wirksamkeit der Knochenmehlphosphorsäure bei Södermanns Versuchen ausgeübt hat, bestätigt gefunden.

Die Bedeutung der Phosphorsäure für die Stickstoffbindung im Boden lassen die vom verstorbenen Wilfarth angeregten Versuche erkennen, die Wimmer unter dem Titel: „Über den Einfluß der Mineraldüngung auf die Stickstoffbindung durch niedere Organismen im Boden“ [4]) veröffentlicht. Nach diesen Versuchen kann ohne Phosphorsäure weder eine Bildung von organischer Substanz in Form verschiedenartiger Algen, noch eine Bindung von freiem Stickstoff vor sich gehen.

Dem „Einfluß von Kalk- und Magnesiadüngung auf Phosphatdüngung“ [5]) gingen Westhausser und Zielstorff nach mit dem Ergebnis, daß schon ganz geringe Mengen von Kalk- und Magnesiaverbindungen (Gips ausgenommen) die wasserlösliche Phosphorsäure in eine unlösliche Form überführten. Wurde dagegen die Phosphorsäure durch Thomasmehl gegeben, so bewirkte eine mäßige Beigabe von Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat, sowie auch von Ätzkalk und Ätzmagnesia eine Ertragssteigerung. Überhaupt war die Wirkung von Kalk und Magnesia eine analoge.

[1]) Journ. f. Landwirtschaft 55, 81. — [2]) Fühlings Landw. Ztg. 56, 669. — [3]) Landw. Versuchsstat. 65, 406. — [4]) Ibid. 67, 27. — [5]) Ibid. 65, 441.

Pflanzenphysiologie.

Vogeler hat bei seinen „Untersuchungen über den morphologischen Einfluß der Düngung auf die Kartoffel“ [1]) gefunden, daß Phosphorsäure besonders auf die Ausbildung von Stützgeweben wirkt, Stickstoff dagegen die produktiven Gewebe auf Kosten der Festigkeit vermehrt und Kali die Ausbildung von Stütz- und Produktionsgeweben begünstigt, besonders aber die Schutzgewebe des Pflanzenorganismus stärkt.

Lienau stellte Untersuchungen an „über den Einfluß der in den unteren Teilen der Halme von Hafer enthaltenen Mineralstoffe auf die Lagerung der Halme“ [2]), über die Stutzer berichtet. Phosphorsäure hat nach des Versuchsanstellers Feststellungen die Verdickung der Zellwandungen am stärksten gefördert, während eine reichliche Kaligabe, sowie eine Zuführung von Kalk der Verdickung entgegenwirkten. Auch eine starke Stickstoffdüngung hatte eine Verringerung der Zellwandverdickungen und eine starke Erweiterung der Lumina zur Folge.

Ferner teilt derselbe Berichterstatter die Ergebnisse seiner „Untersuchungen über den Gehalt verschiedener Wiesengräser an Kali und anderen wichtigen Pflanzennährstoffen“ [3]) mit.

Lemmermann kam bei seinen „Untersuchungen über einige Ernährungsunterschiede der Leguminosen und Gramineen und ihre wahrscheinliche Ursache“ [4]) zu dem Ergebnis, daß die auf einer Wiese wachsenden Gramineen den Leguminosen deswegen überlegen sind, weil sie infolge ihrer größeren Wasserdurchströmung leichter Wasser und die in der Bodenflüssigkeit gelösten Nährstoffe aufnehmen können. Um ihre Ernährung zu sichern, haben die Leguminosen in Anpassung an die von der Natur ihnen gegebenen Lebensbedingungen zur Förderung der Transpiration Einrichtungen erworben, sowie sich durch Symbiose mit den Knöllchenbakterien eine nur ihnen zugängliche Stickstoffquelle erschlossen. Ferner sind sie imstande, durch Ausbildung eines tief gehenden Wurzelsystems und Erzeugung einer starken Wurzelacidität einmal in denjenigen Bodenregionen ihr Nährmaterial zu finden, wo ihnen die flach wurzelnden Gramineen keine Konkurrenz bereiten können, dann auch diejenigen Nährstoffe aufzunehmen, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit den Gramineen versagt bleiben. Wenn man ferner noch in Betracht zieht, daß viele Papilionaceen außer Bakteriensymbiose Mykorhyzensymbiose besitzen, so geben diese Eigenschaften genügend Anhaltspunkte zu

---

[1]) Journ. f. Landwirtschaft 55, 193. — [2]) Landw. Versuchsstat. 65, 253. — [3]) Ibid., S. 264. — [4]) Ibid. 67, 207.



einer befriedigenden Erklärung über die verschiedenen Düngerwirkungen mit Salpeter, bzw. Thomasmehl und Kainit und ihren Einfluß auf die Zusammensetzung der Flora einer Wiese.

„Über den Solaningehalt der Speise- und Futterkartoffeln und über den Einfluß der Bodenkultur auf die Bildung von Solanin in der Kartoffelpflanze“[1]) hat v. Morgenstern interessante Untersuchungen ausgeführt, mit dem Ergebnis, daß der Solaningehalt bei Speisekartoffeln höher ist als bei Futterkartoffeln. Ferner scheint der Solaningehalt von der Farbe der Kartoffeln, der Art und dem Wassergehalt des Bodens und von der Düngung abhängig zu sein, und zwar in der Weise, daß gelbe Knollen weniger von diesem Glykosid enthalten als rote; wasser- und humusreiche Böden setzen gleichfalls den Solaningehalt herab. Die Wirkung der Düngung tritt in der Weise in Erscheinung, als Phosphorsäure keinen Einfluß, Stickstoffdüngung dagegen einen großen auf den Solaningehalt ausübt, der durch Kalibeigabe vermindert wird. Ferner glaubt Versuchsansteller auf Grund seiner Untersuchungsergebnisse annehmen zu dürfen, daß das Solanin in erster Linie dem natürlichen Schutze der Pflanzen dient.

Tierphysiologie.

Wie im letzten Jahre, so stand auch im Berichtsjahr wieder die Frage nach der Verwertung der Amide durch den tierischen Organismus im Vordergrunde des Interesses, so daß weitere Forschungen in dieser Richtung zu besprechen sind.

C. Lehmann und seine Schüler suchten ihre früher schon vielfach vertretene und von anderer Seite bekämpfte Ansicht, daß die Amide ähnlich dem Eiweiß wirkten, durch eine Reihe von Stoffwechselversuchen, die hauptsächlich wieder mit je einem Hunde zur Ausführung kamen, zu stützen. So wiederholte M. Müller eine frühere, von C. Lehmann ausgeführte und von Kellner scharf kritisierte Arbeit, in der Lehmann eine bessere Verwertung von Amiden bei künstlich herbeigeführter Verlangsamung ihrer Lösung im Speisebrei festgestellt zu haben glaubte, Kellner dagegen auf Grund einer anderen Gruppierung der mitgeteilten Zahlen die entgegengesetzte Wirkung nachwies. In seinen „weiteren Untersuchungen über die Wirkung des Asparagins auf den Stickstoffumsatz und -ansatz des Tierkörpers“[2]) kommt der Versuchsansteller zu einem die Lehmannsche Ansicht stützenden Ergebnis. Auch diese Arbeit erfährt durch O. Kellner eine eingehende Kritik[3]), indem er dem Ver-

[1]) Landw. Versuchstat. 65, 301. — [2]) Pflügers Arch. f. Physiol. 117, 497. — [3]) Ibid. 118, 641.

suchsansteller schwere analytische Fehler vorwirft. Auf die sich hieran entspinnende Polemik[1]), die unseres Erachtens immer mehr zugunsten Kellners ausschlägt, kann hier nur hingewiesen werden.

Ferner nimmt Friedländer: „Zur Frage des Eiweißumsatzes durch Amide“[2]), das Wort, indem er die Resultate seiner mit zwei Hammeln ausgeführten Versuche folgendermaßen zusammenfaßt: „Der in der Melasse vorhandene Stickstoff vermag bei sonst eiweißarmem Futter den Verlust des Körpers an Stickstoff in keiner Weise zu verhindern, obwohl der größte Teil der in der Melasse verfütterten Amide durch Bakterien in eiweißartige Verbindungen übergeführt wird. Hinsichtlich des Asparagins ist eine geringe Einwirkung bei eiweißarmem, wenn auch amidreichem Futter zu konstatieren, die aber in keiner Weise an die durch ein wirkliches Eiweiß (Aleuronat) erzielte Wirkung heranreicht.“

Einen Beitrag über den Wert eines Amidgemisches für die Ernährung Milch gebender Tiere liefern A. Morgen, C. Beger und F. Westhausser in ihren „Untersuchungen über den Einfluß nichteiweißartiger Stickstoffverbindungen auf die Milchproduktion“[3]). Die Versuchsansteller verfütterten an eine Ziege und zwei Schafe einen aus jungem Gras dargestellten, amidreichen Sirup und verglichen die Wirkung der darin enthaltenen Amide mit derjenigen einer thermisch äquivalenten Eiweiß- und Kohlehydratmenge. Diese Versuche zeitigten das Ergebnis, daß Eiweiß am günstigsten auf die Milchproduktion wirkte, das Amidgemisch dagegen das Eiweiß nicht zu ersetzen vermochte, jedoch eine günstigere Wirkung ausübte als die Kohlehydrate.

O. Kellner[4]) gelang es, einen recht beträchtlichen Teil des verdaulichen Nahrungseiweißes durch Ammoniumacetat bei Milch gebenden Kühen zu ersetzen, sofern durch gleichzeitige Kohlehydratzufuhr der Stärkewert erhöht wurde. Diese Versuche, die in sehr exakter Weise mit Hilfe des Respirationsapparates zur Ausführung kamen, zeigen jedenfalls, daß es stickstoffhaltige Stoffe nichteiweißartiger Natur gibt, die, in Gegenwart genügender Mengen Kohlehydrate, bei der Milchbildung Nahrungseiweiß bis zu einem gewissen Grade vertreten können.

Die Bedeutung des Eiweißes für die Ernährung des Milchviehs lassen die „Untersuchungen über den Einfluß des Proteïns auf die Milchsekretion, sowie über die Beziehungen zwischen Stärkewert und Milchertrag“[5]) erkennen, die A. Morgen, C. Beger und F. Westhausser mit einer größeren Zahl von Tieren ausführten. Die erzielten Ergebnisse bestätigen wieder die auch von anderen Forschern beob-

[1]) Pflügers Arch. f. Physiol. **119**, 339 u. Fühlings landw. Ztg. **56**, 488, 633, 635. — [2]) Landw. Versuchsstat. **67**, 283. — [3]) Ibid. **65**, 413. — [4]) Fühlings landw. Ztg. **56**, 589. — [5]) Landw. Versuchsstat. **66**, 63.



achtete Steigerung des Milchertrages infolge Erhöhung des Proteïns, zeigen aber ferner, und zwar im Einklang mit früheren von den genannten Forschern dahin gemachten Erfahrungen, daß eine Erhöhung der Proteïngabe eine Erniedrigung des prozentischen Fettgehaltes der Milch und des Fettgehaltes der Milchtrockensubstanz im Gefolge hat. Des weiteren liefern diese Versuche interessante Aufschlüsse über die Beziehungen zwischen dem Stärkewert der Ration und dem Milchertrag, indem sie dartun, daß Rationen mit gleichem Stärkewert auch gleiche Milcherträge zu erzeugen vermögen, vorausgesetzt, daß die zur höchstmöglichen Produktion erforderlichen Eiweiß- und Fettmengen dem Tiere zur Verfügung stehen. Schließlich sei noch auf die von den Versuchsanstellern (bei Ziegen und Schafen) stets bemerkte Abhängigkeit des Fettgehaltes der Milch vom Fettgehalt der Nahrung, die auch bei diesen Versuchen konstatiert werden konnte, aufmerksam gemacht.

Über die Beziehungen zwischen Milchertrag und Fettgehalt der Milch bei Kühen geben die im großen Stil von zehn Versuchsstationen und Versuchswirtschaften mit Unterstützung des Deutschen Landwirtschaftsrats ausgeführten Versuche [1]) Einblick. Das den groß angelegten Versuchen entsprechende umfangreiche Zahlenmaterial verneint einen wirtschaftlichen Erfolg durch Verfütterung von fettreichen Rationen, denn es trat weder eine Steigerung der Milch- noch der absoluten Fettmenge ein. Der scheinbare Widerspruch dieser Versuchsergebnisse mit den in früheren Berichten mitgeteilten Resultaten A. Morgens und seiner Mitarbeiter beruht mithin in der Individualität der verschiedenen Tierarten und der dadurch bedingten Grenze der Fettwirkung.

Aus seinen „Untersuchungen über die Einwirkung von Nahrungsfett als Emulsion und als Substanz auf die Milchproduktion“ [2]) zieht Beger den Schluß, daß Fett als Emulsion, in Form von Vollmilch gegeben, bei Ziegen besser wirkt als Fett in Substanz, dargereicht durch Butterfett. Die für die Emulsionsform günstige Wirkung bewegte sich aber in bescheidenen Grenzen, fiel oft beinahe in die bei derartigen Versuchen mögliche Fehlergrenze. Der Versuchsansteller glaubt deshalb, daß der Form der Fettgabe bei reicher Zuführung dieses Nährstoffes nicht die Bedeutung zukommt, die man ihr vielfach beizulegen geneigt ist.

Die Wirkungsweise und Wirkungsmöglichkeit der verschiedenen Gewürzstoffe auf die Beeinflussung der Milchdrüsentätigkeit prüfte G. Fingerling durch seine „weiteren Untersuchungen über den Einfluß von Reizstoffen auf die Milchsekretion“ [3])

[1]) Berichte des Deutschen Landwirtschaftsrats an das Reichsamt des Innern betreffend Untersuchungen über Wirkung des Nahrungsfettes auf die Milchproduktion der Kühe. Verlag von P. Parey. — [2]) Landw. Versuchsstat. 67, 1. — [3]) Ibid. 67, 253.

dadurch, daß er in den verschiedenen Versuchsabschnitten einmal riechende und schmeckende Stoffe einem faden Grundfutter zulegte und dann auch versuchte, durch psychische Anregung oder durch Verfütterung von solchen Stoffen, die weder einen Geruch noch einen Geschmack besitzen, aber erfahrungsgemäß eine Influierung des Nervensystems herbeiführen können (Arsen), die Tätigkeit der Milchdrüse zu beeinflussen. Ergebnis: Riechende (Fenchelaroma) und schmeckende (Kochsalz) Stoffe verursachten die Absonderung von mehr Milch und einer gehaltreicheren Milch. Namentlich wirkten sie spezifisch auf den Fettgehalt. Eine Beifütterung von Arsen und die psychische Beeinflussung blieben wirkungslos.

Einen interessanten Beitrag über die spezifische Wirkung einiger Futtermittel auf die Milchsekretion geben auch die vergleichenden Versuche „über den Einfluß der Fütterung mit Kokoskuchen, Trockentrebern und Weizenkleien auf Menge und Zusammensetzung der Milch“ [1]), die Knieriem und Buschmann mit einer größeren Zahl von Milchkühen ausführten. Sie stellten fest, daß die verwendeten Futtermittel unabhängig von ihrem Produktionswert durch die in ihnen enthaltenen spezifischen Stoffe in erheblichem Grade den Milchertrag und auch die Zusammensetzung der Milch beeinflußten. Von den oben geprüften Futtermitteln trat in dieser Beziehung besonders der an aromatisch riechenden Stoffen reiche Kokosnußkuchen hervor. Zu ähnlichen Resultaten kamen die genannten Versuchsansteller in einer weiteren Arbeit: „Vergleichende Versuche über den Einfluß der Fütterung mit Kokoskuchen, Leinkuchen und Rapskuchen auf die Menge und Zusammensetzung der Milch“ [2]).

Die Lücken unserer Kenntnisse über Zusammensetzung, Verdaulichkeit und Produktionswert verschiedener Futterstoffe füllen nachstehende Arbeiten aus:

„Untersuchungen über die Zusammensetzung und Verdaulichkeit einiger Rückstände der ätherischen Ölfabrikation“ [3]) von Honcamp und Katayama. Die Versuche ergaben, daß das in diesen Abfällen enthaltene Rohproteïn eine verhältnismäßig niedrige Verdaulichkeit zeigte, dagegen erwies sich das Fett als hoch verdaulich. Da nun aber diese Abfälle von den Tieren gern genommen und auch gut vertragen werden, so können sie trotz ihres geringen Futterwertes mit gutem Erfolg zur Ernährung von Arbeitsochsen, Milch- und Mastvieh Verwendung finden, so lange ihr niederer Preis eine Konkurrenz mit den übrigen Ölkuchen zuläßt.

---

[1]) Landw. Jahrb. 36, 185. — [2]) Ibid. 36, 241. — [3]) Landw. Versuchsstat. 67, 105.



Durch Fütterungsversuche mit Schafen stellten O. Kellner und Honcamp „die Verdaulichkeit des Maizenafutters“[1]) fest, eines Abfalls, der bei der Verarbeitung des Maises auf Stärke und Glucose gewonnen wird. Wie die ermittelten Verdauungskoëffizienten zeigen, ist die Verdaulichkeit von Maizena eine dem Mais ähnliche.

Bei dieser Gelegenheit möge auch auf Barnsteins eingehende Monographie: „Maizenafutter und Homco“[2]) hingewiesen werden.

Eine auch in volkswirtschaftlicher Beziehung interessante Arbeit ist die Studie Honcamps und Katayamas: „Die Trocknung des Rübenkrautes und die Verwertung des Trockengutes“[3]) als Futtermittel. Nach eingehender Besprechung der Konservierungs- und Trocknungsverfahren ermittelten die Versuchsansteller die Verdaulichkeit der nach den verschiedenen Systemen getrockneten Rübenblätter. Sie stellten fest, daß die Verdaulichkeit des Proteïns infolge der bei der Trocknung herrschenden hohen Temperatur eine ziemlich schlechte war, dagegen die N-freien Stoffe im allgemeinen eine gute Ausnutzung zeigten.

Mästungsversuche mit getrocknetem Rübenkraut an Ochsen und Hammeln führte Schneidewind[4]) aus, bei denen dieses Futtermittel schlecht abschnitt, sowohl hinsichtlich der damit erzielten Lebendgewichtszunahme als der Produktionskosten.

Die Verdaulichkeit der Gerstengraupenabfälle[5]) prüften Barnstein und Vollhardt durch Ausnutzungsversuche, und Honcamp in derselben Weise die Zusammensetzung und Verdaulichkeit[6]) der Zuckerschnitzel.

Ein fettreiches Reismehl[7]) untersuchten Kellner und Lepoutre auf seine Verdaulichkeit durch einen Fütterungsversuch, zu dem Hammel dienten, mit dem Ergebnis, daß die Verdaulichkeit fettreicher Reismehle derjenigen der normalen nahe kommt.

Bei einer Prüfung von Roggenfuttermehl[8]) hinsichtlich seiner Verdaulichkeit konstatierte Kellner, daß Futtermehle, die keinen Zusatz von Kleien enthalten, eine Verdaulichkeit besitzen, die nur von wenigen anderen Futterstoffen erreicht wird.

Mästungsversuche mit wachsenden Schweinen führte Schneidewind[9]) aus, um den Wert von getrockneten Kartoffeln für die Schweinemast festzustellen. Die Versuche zeigen, daß die mit Dampf getrockneten, vorher gedämpften Kartoffeln (die sogenannten Kartoffelflocken) in jeder Richtung als vollwertig anzusprechen sind. Ferner berichtet derselbe Versuchsansteller über seine

[1]) Landw. Versuchsstat. 66, 258. — [2]) Ibid. 67, 419. — [3]) Ibid. 67, 433. — [4]) Landw Jahrbücher 36, 697 u. f. — [5]) Landw. Versuchsstat. 65, 221. — [6]) Ibid. 65, 381. — [7]) Ibid. 65, 463. — [8]) Ibid. 65, 466. — [9]) Landw. Jahrbücher 36, 676 u. f.

weiteren Versuche, welche die zweckmäßigste Menge und Form von Eiweiß für die Schweinemästung ermitteln sollten. Aus diesen Untersuchungen geht wiederum hervor, daß wachsenden Schweinen in den ersten und mittleren Perioden der Mast genügende Eiweißmengen zur Verfügung stehen müssen, wenn befriedigende Zunahmen erzielt werden sollen. Unter den eiweißreichen Kraftfuttermitteln bewährten sich Fleischmehl und Fischmehl besser als Mohnkuchen und Erdnußkuchen.

Des weiteren sind zu erwähnen die Versuche Schneidewinds über die dem Mastrindvieh zweckmäßig zu reichenden Nährstoffmengen (Eiweiß, Fett und Kohlehydrate), die ergaben, daß 1,70 kg verdauliches Eiweiß für 1000 kg Lebendgewicht bei der Mast ausgewachsener Tiere als vollständig ausreichend anzusehen sind und 11 kg verdauliche stickstofffreie Stoffe pro 1000 kg Lebendgewicht dieselbe Wirkung zeigten als höhere Gaben.

In Verfolgung ihrer früheren Versuche über die Verwertung der verschiedenen phosphorsauren Kalksalze durch den tierischen Organismus haben Köhler und seine Mitarbeiter „weitere Untersuchungen über die Assimilation der Phosphorsäure und des Kalkes aus Kalkphosphaten durch wachsende Tiere“[1]) ausgeführt, zu denen wieder junge Lämmer als Versuchstiere dienten. Bei diesen Versuchen traten wesentliche Unterschiede in der Ausnutzung der dem Grundfutter zugelegten Kalkmengen nicht auf, einerlei ob dem Dicalciumphosphat kohlensaurer oder milchsaurer Kalk zugelegt worden war. Dagegen war dem gefällten Tricalciumphosphat hinsichtlich der Ausnutzung der darin enthaltenen Phosphorsäure eine höhere Wirkung eigen, als sie bisher angenommen wurde, und es dürften weitere Versuche in Anbetracht der Wichtigkeit der erzielten Ergebnisse für die Beurteilung und Bewertung von präzipitiertem, phosphorsaurem Kalk, bzw. einem Gemenge von Di- und Tricalciumphosphat notwendig sein.

Über „die Zellmembran und ihre Bestandteile in chemischer und physiologischer Hinsicht“[2]) haben J. König und seine Mitarbeiter außerordentlich eingehende und interessante Untersuchungen ausgeführt. Die Versuchsanordnung war in der Weise getroffen worden, daß Futterstoffe vor ihrer Verfütterung auf ihren Gehalt an Gesamtrohfaser, Cellulose, Lignin und Kutin untersucht wurden und in derselben Weise der anfallende Kot. Die Untersuchung erstreckte sich auf die Bestimmung der Ausnutzung der schwer löslichen Bestandteile der Zellmembran von Pflanzen verschiedener Entwickelungsstufen bei Schafen und der verschiedenen Kleiensorten durch Schweine und Kaninchen. Die hauptsächlichsten Resultate dieser wertvollen Untersuchungen sind

[1]) Landw. Versuchsstat. 65, 349. — [2]) Ibid. 65, 55.

folgende: Das von dem Versuchsansteller ausgearbeitete Glycerin-Schwefelsäureverfahren bewährte sich auch für pentosanreiche Zellmembranen, da die Hemi-Cellulose, sowie die Pentosane selbst in der Kotrohfaser gelöst wurden. Der in der gebräuchlichen Futtermittelanalyse als Rohfaser bezeichnete schwer lösliche Anteil der Zellmembran besteht aus drei Gruppen von verschiedenen Eigenschaften und verschiedenem Kohlenstoffgehalt und zwar: 1. Aus der in Kupferoxydammoniak löslichen Cellulosegruppe (Kohlenstoffgehalt 44,4 bis 46,0 Proz. C); 2. aus dem durch Wasserstoffsuperoxyd oxydierbaren Anteil der Ligningruppe (55 bis 60 Proz. C); 3. aus dem noch kohlenstoffreicheren Anteil, dem Kutin, das durch die vorher genannten Reagenzien nicht oxydierbar ist. In physiologischer Hinsicht lassen die Versuche erkennen, daß die Ausnutzung der Zellmembran der Rauhfuttermittel bei Schafen im umgekehrten Verhältnis steht zum Gehalt der Rohfaser an Lignin und Kutin. Von den Bestandteilen der Rohfaser wird die Cellulose am ausgiebigsten verdaut, schwerer das Lignin, sehr wenig oder gar nicht das Kutin. Ähnliche Verhältnisse herrschen bei der Verdauung der Rohfaserbestandteile durch das Schwein. Schließlich treten die Versuchsansteller mit Recht für eine Berücksichtigung dieser Bestandteile bei der Analyse der Futtermittel ein.

Zum Schluß des Berichtes soll nicht unerwähnt bleiben, daß Kellners epochemachendes Werk: „Die Ernährung der landwirtschaftlichen Nutztiere“, im Berichtsjahr in vierter, vielfach erweiterter Auflage erschienen ist.

Brenn- und Explosivstoffe.

Von

C. Haeussermann.

I. Brennstoffe.

Wärme- und Temperaturmessung. Im Laufe des Berichtsjahres ist eine größere Anzahl von auf die Heizwertbestimmung bezüglichen Mitteilungen veröffentlicht worden, deren Inhalt jedoch für den diesem Gebiet Fernerstehenden nur ein untergeordnetes Interesse besitzt[1]. Außerdem ist zu erwähnen, daß zwei neue selbstregistrierende Pyrometer konstruiert worden sind, von welchen das eine namentlich zur Aufnahme von Schmelz- und Erstarrungskurven verwendbar ist[2], während das andere über ein größeres Temperaturgebiet hin annähernd und daneben in einem beschränkteren Gebiet sehr genau zu messen ermöglicht[3].

Holz. Im Hinblick auf die Tatsache, daß die Papierfabrikation in Ermangelung anderen billigen Fasermaterials immer größere Mengen von Holzcellulose verbraucht, wird die Frage der Unschädlichmachung der Abwässer der Cellulosefabriken von verschiedenen Gesichtspunkten aus fortwährend eingehend studiert. Einen zusammenfassenden Bericht über den augenblicklichen Stand der Angelegenheit hat kürzlich J. H. Vogel[4] erstattet und darin unter anderem erwähnt, daß das von Schreib[5] und von Hofer[6] empfohlene, stoßweise Ab-

---

[1]) Kalorimeterkonstruktionen: Centralbl. I, S. 1148; II, S. 735, 839; Chem.-Ztg., Rep. S. 441; Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, S. 112; Fehlerquellen und Berichtigungen: Centralbl. I, S. 1510; Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure S. 262; Zeitschr. f. angew. Chem. S. 262, 2038; Verbrennungsgeschwindigkeit und Druckentwickelung in der kalorimetrischen Bombe: Chem.-Ztg., Rep. S. 401; Centralbl. II, S. 633; Heizwertberechnung: ibid. I, S. 1150; Methode von Berthier: Zeitschr. f. angew. Chem. 653. — [2]) Wologin, Centralb. II, S. 369. — [3]) Firma W. C. Heraeus-Hanau i. M. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem., S. 786. — [5]) Dieses Jahrb. XVI, S. 312 (1906). — [6]) Zum Reinigen von Sulfitcelluloseabwässern hat sich nach Hofer das biologische Verfahren nicht bewährt, weil die Sulfite antiseptisch wirken. Chem.-Ztg., S. 1154.

leiten der Abwässer in das Flußbett nicht als eine allgemein anwendbare Maßnahme zur Verbesserung der Flußwasserverhältnisse bezeichnet werden kann. Ebensowenig läßt sich die Algenbildung durch den von mehreren Seiten empfohlenen Zusatz sehr kleiner Mengen von Kupfervitriol zum Flußwasser mit dauerndem Erfolg bekämpfen, ganz abgesehen davon, daß ein derartiger Zusatz von vornherein zu ernsten Bedenken Anlaß geben würde. Von anderer Seite wird dagegen behauptet, daß die Algen unter Umständen auch den Grund zu einem Fischfutter geben können und daß sich dadurch das manchmal beobachtete Verschwinden der Algen in entfernteren Flußstrecken erkläre. Doch sind, wie nicht übersehen werden darf, die Verhältnisse in den verschiedenen Flüssen sehr verschieden.

Auf die Vorteile, welche die Benutzung von Natronlauge an Stelle von Sulfitlauge[1]) bei der Fabrikation von Cellulose unter bestimmten Voraussetzungen bietet, hat de Cew[2]) hingewiesen, während die Verarbeitung von Holzstoff zu Garnen und Geweben — sogenannte Sicella-, Xylolin- und Silvavingarne — von Kirchner[3]) geschildert worden ist[4]).

Auch zur Herstellung einzelner Cellulosepräparate ist die Holzcellulose brauchbar und gilt dies insbesondere für die durch Behandeln von Cellulose mit alkalischer Kupferhydroxydlösung entstehende Kupferalkalicellulose, die nach Mitteilungen Normanns[5]) speziell für die Kunstfädenindustrie von Bedeutung ist[6]).

Torf. Die unter Abspaltung von Kohlensäure und Methan vor sich gehende Umwandlung der Pflanzenfaser in Torf ist nach der Ansicht Ossendowskis[7]) auf die Tätigkeit eines besonderen Ferments zurückzuführen, über das allerdings sonst noch nichts Näheres bekannt ist.

Was den oft nicht unerheblichen Stickstoffgehalt des Torfs anbelangt, so entstammt derselbe nach der Ansicht Kraemers[8]) keineswegs nur tierischen Gebilden; vielmehr dürfte er, wenigstens zum Teil, auf das Vorhandensein von Pflanzeneiweiß in dem Ursprungsmaterial zurückzuführen sein.

---

[1]) Auf die Vorschläge zur Nutzbarmachung der Sulfitcelluloseablaugen für Zwecke der Gerberei, Brikettierung usw., wie solche in den D. R.-P. 180 168, 181 126, 183 415, 186 775 enthalten sind, kann nur verwiesen werden. — [2]) Centralbl. II, S. 1027. — [3]) Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure, S. 951. — [4]) Über Farbenreaktionen der Lignocellulosen s. Grandmougin, Ber. d. deutsch. chem. Ges., S. 2453; Wheeler, ibid., S. 1888; Cross, Bevan u. Briggs, Chem.-Ztg., S. 725. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem., S. 456; Massot, ibid., S. 440. — [6]) Über die bisher bekannt gewordenen Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern, insbesondere von Acetaten der Cellulose haben Doth, Zeitschr. f. angew. Chem., S. 743, Eichengrün, ibid., S. 922 und Boltzer, ibid., S. 1537, in zusammenhängender Form berichtet. Über den hierher gehörenden Fibracit s. D. R.-P. 184 201. — [7]) Chem.-Ztg., S. 583. — [8]) Ibid., S. 675.

Auf die Tatsache, daß die physikalischen wie die chemischen Eigenschaften [1]) des Torfs und damit seine Brauchbarkeit zu Kultur-, Streu- und Heizzwecken stark von der botanischen Zusammensetzung der Moore beeinflußt wird, haben Zailer und Wilk [2]) aufmerksam gemacht und gleichzeitig auf das große Absorptionsvermögen des Torfs wie aller Humusstoffe für Ammoniak hingewiesen. Daß der Torf infolge seiner Fähigkeit, das von ihm aufgenommene Ammoniak rasch zu nitrifizieren, zum Reinigen von Abwässern benutzt werden kann, geht unter anderem schon aus älteren Arbeiten von Müntz und Lainé hervor; neuerdings haben diese Forscher [3]) auch seine Brauchbarkeit zum Reinigen von Trinkwässern [4]) besprochen und hervorgehoben, daß nur Spuren von Humusstoffen, deren Vorhandensein ohne jede Bedeutung ist, in Lösung bzw. in das Filtrat übergehen.

In der Verwendung des Torfs zur Erzeugung von Alkohol sind insofern Fortschritte erzielt worden, als es jetzt gelungen ist, durch Verwendung besonders gezüchteter Hefen von der Rasse Sacchar. ellips. aus 100 kg Trockensubstanz nach dem Verzuckern mittels Schwefelsäure 10 Liter statt wie bisher nur 6 bis 8 Liter Alkohol zu erhalten [5]).

Von den verschiedenen Verfahren zum Verkoken des Torfs hat das von Ziegler herrührende bis jetzt unzweifelhaft die günstigsten Resultate geliefert und liegen nähere Angaben über dasselbe von Zwingenberger [6]) vor.

Literatur: Jabs, Über Torfdestillation und Torfverwertung. Berlin, Polytechnische Buchhandlung, Seidel.

Braunkohle. Von den Veröffentlichungen über die Braunkohle können hier nur zwei namhaft gemacht werden: die eine betrifft das als Ersatz für Ceresin und Carnaubawachs benutzte Montanwachs [7]), die andere hat die mit der Bildung von Sulfhydraten, Schwefelwasserstoff usw. verbundenen Vorgänge in der angefeuchteten Braunkohlenasche zum Vorwurf [8]).

Literatur: E. Erdmann, Die Chemie der Braunkohle. Halle a. S., W. Knapp.

Steinkohle. Über die Entstehung der Steinkohle und verwandter Bildungen einschließlich des Erdöls hat Potonié [9]) vom chemisch-geologischen Standpunkt aus Betrachtungen angestellt und sich unter anderem dahin geäußert, daß die Steinkohlen ausschließ-

[1]) Über ein aus Torf durch Alkohol extrahierbares Gemenge von Wachsarten s. Zalozieki und Hausmann, Zeitschr. f. angew. Chem., S. 1141. — [2]) Centralbl. II, S. 733. — [3]) Chem.-Ztg., S. 360; Centralbl. II, S. 937. — [4]) Chem.-Ztg. 1908, S. 163. — [5]) Piqué, Chem.-Ztg., S. 413. — [6]) Ibid., S. 129; s. f. S. 431, 523; Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure, S. 2002. — [7]) Chem.-Ztg., Rep. S. 252. — [8]) Zeitschr. f. angew. Chem., S. 2030. — [9]) Centralbl. II, S. 555, s. f. Stremme und Späte, Die Verwitterung der brennbaren, organogenen Gesteine, Zeitschr. f. angew. Chem., S. 1841.

lich die Residuen der Inkohlung höherer, aber harzfreier Pflanzen sind, zu welchen bodenfremdes Material vor oder während des Vermoderungsprozesses nur in verhältnismäßig seltenen Fällen getreten ist.

Unter den Mitteln zur Bekämpfung der Schlagwettergefahr spielt die fortlaufende Kontrolle der Zusammensetzung der Grubengase eine wichtige Rolle und auch dem Studium der Bedingungen, unter welchen die Entzündung explosibler Gasgemenge erfolgt, kommt von diesem Gesichtspunkte aus eine große praktische Bedeutung zu. Es soll deshalb nicht unerwähnt bleiben, daß Nowiki[1]) eine auf der Gleichung $5\,CO + J_2O_5 = 5\,CO_2 + J_2$ beruhende, ebenso genaue wie bequeme Methode zur Bestimmung des Kohlenoxyds im Grubengas ausgearbeitet hat, während von Teclu[2]) ein Apparat zur Ermittelung der Explosionsgrenzen von Gasgemischen und von C. Engler[3]) eine Vorrichtung zur Demonstration der gemischten Kohlenstaub- und Gasexplosion angegeben worden ist. Auch die von Couriot und Meunier[4]) angestellten Untersuchungen über die elektrische Zündung von Grubengasluftgemischen müssen hier angeführt werden, da sie zur Feststellung von Grundsätzen für die Prüfung tragbarer elektrischer Lampen im Bergwerksbetrieb geführt haben.

Um solche Kohlen, welche zur Selbstentzündung neigen oder an der Luft infolge von Gasabgabe allmählich an Heizwert verlieren, längere Zeit hindurch ohne Risiko aufbewahren zu können, ist man an einigen Orten zur Aufspeicherung unter Wasser übergegangen und lauten die Mitteilungen über die hierbei gemachten Erfahrungen bis jetzt nur günstig[5]).

Die sonstigen Veröffentlichungen über Steinkohlen betreffen Heizwert und prozentische Zusammensetzung[6]) sowie den Wasserstoffgehalt[7]) einer großen Anzahl von Kohlensorten bestimmter Herkunft und eignen sich nicht zur auszugsweisen Wiedergabe, wie auch auf die analytische Methoden betreffenden Notizen[8]) nicht eingegangen werden kann.

Flüssige Brennstoffe. Zum Betrieb von Verbrennungskraftmaschinen, insbesondere von Dieselmotoren finden immer größere Mengen von Braunkohlenteerölen Verwendung[9]); die Versuche, diese Öle durch Steinkohlenteerdestillate zu ersetzen, sind

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem., S. 1107, 1108. — [2]) Centralbl. I, S. 1169, s. f. Versuchsresultate, Chem.-Ztg. Rep. S. 213. — [3]) Chem.-Ztg., S. 358. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem., S. 2029. — [5]) Chem.-Ztg. S. 233, 523. — [6]) Heizwerte von Brennstoffen. Technische Mitteilungen des Magdeburger Vereins für Dampfkesselbetrieb. — [7]) Centralbl. II, S. 2088. — [8]) Sommermeier, Feuchtigkeitsbestimmung, Centralbl. I, S. 190; Cox, Analyse lignitischer und subbituminöser Kohlen, ibid. II, S. 740; Hart, Verschieden großes Absorptionsvermögen für Jod, Chem.-Ztg. 1906, S. 1204. — [9]) Kutzbach, Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure, S. 524, 581.

jedoch noch nicht abgeschlossen, indem es bis jetzt nicht gelungen ist, die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe in der Praxis auf ebenso einfache Weise wie die gesättigteren restlos zu verbrennen [1]).

Infolge nennenswerter Fortschritte in der Konstruktion der Vergasungsapparate findet das durch Carburieren von atmosphärischer Luft mit niedrig siedenden Petroldestillaten erhältliche Aërogen- oder Benoidgas mehr und mehr zur Beleuchtung und Kraftversorgung einzelner Anwesen und kleiner Ortschaften Eingang [2]). In bezug auf die Leistungsfähigkeit derartiger Anlagen mag bemerkt sein, daß 1 cbm Luft, der mit 250 g Pentan carburiert ist, einen Heizwert von 2900 Wärmeeinheiten besitzt und daß ein Auerbrenner pro 1 Stunde eine Lichtstärke von 50 Hefnerkerzen liefert [3]).

Generatorgase. In einem auf der Versammlung des Vereins Deutscher Hüttenleute gehaltenen Vortrage hat Körting [4]) die Entwickelung der Generatoren und die heutigen Ausführungsformen derselben geschildert und auf die großen Vorteile hingewiesen, welche der Zusatz von verstäubtem oder dampfförmigem Wasser zu der in den Generator einströmenden Vergasungsluft bietet. Diese Vorteile kommen nicht nur in der Erhöhung des Heizwertes des Gases [5]), sondern auch darin zum Ausdruck, daß dem Zusammenschmelzen der Asche des festen Brennstoffs [6]) vorgebeugt und daß die Umfassungswände des Generators gegen Überhitzung geschützt werden.

Um aus Braunkohlen teerfreies Gas zu erhalten, so daß es sich außer zum Motorenbetrieb auch zum Fortleiten auf weitere Entfernungen eignet, kann man entweder die Braunkohle in zwei übereinander liegenden Brennschichten in einem mit seitlicher Abzugsöffnung versehenen Generator vergasen oder aber dem in gewöhnlicher Weise erzeugten Gas durch Kompression mit darauf folgender Ausdehnung den Teer bezw. das Pararaffin entziehen [7]).

---

[1]) Rieppel, Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure, S. 613. — [2]) Über neuere Apparate zur Benzin-Luftgaserzeugung: Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure, S. 832. — [3]) Vergleichende Tabelle über Leuchtkraft, Brennstoffverbrauch und Kosten, Wärmemengen und Kohlensäureentwickelung verschiedener Beleuchtungsarten. Dinglers polytechn. Journ., S. 207, 225. — [4]) Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure, S. 1039. — [5]) Unter gewöhnlichen Verhältnissen darf der Vergasungsluft nicht mehr als 1 kg Wasser auf 1 kg Kohlenstoff beigemengt werden; bei Vorwärmung des Dampfluftgemisches auf 550° kann jedoch die Menge des zugesetzten Wassers auf das Doppelte gesteigert werden. In der Praxis rechnet man beim Vergasen von Steinkohle mit einem Wasserzusatz von 0,15 kg, beim Vergasen von Koks mit einem solchen von 0,3 bis 0,4 kg pro 1 cbm Vergasungsluft. — [6]) Für Sauggasgeneratoren besonders geeignet hat sich der bei der Destillation des Celle-Wietzer Roherdöles hinterbleibende Koks erwiesen, der auch zur Herstellung von Bogenlampenlichtkohlen dient. — [7]) D. R.-P. 184 855.

Auf die von ihm schon früher empfohlene Vergasung des Torfs ist Frank[1]) neuerdings in einem Vortrag zurückgekommen und hat bei dieser Gelegenheit mitgeteilt, daß aus irischem Torf bei größeren Versuchen auf 100 kg wasserfreie Torfmasse berechnet 250 cbm Kraftgas mit einem Heizwert von 1300 Wärmeeinheiten neben einer reichlichen Ausbeute an Ammoniak (in Form von Ammoniumsulfat) gewonnen wurden[2]).

Was das Wassergas anbelangt, so wird dieses Gas heute wohl ausschließlich nach dem Dellwik-Fleischerschen Verfahren[3]) erzeugt und hauptsächlich als Zusatz zum Steinkohlengas verwendet. Zum Schweißen von Eisen wird es nur in einzelnen Etablissements benutzt, da sich gezeigt hat, daß sich Eisen- und Stahlbleche von 0,3 bis 10 mm Stärke viel bequemer als mittels einer Wassergasflamme mittels einer Knallgasflamme, die durch Wasserstoffgas[4]) oder auch Acetylen[5]) einerseits und Sauerstoffgas andererseits gespeist wird, zusammenschweißen lassen. Ein hierauf gegründetes, namentlich von der chemischen Fabrik Griesheim ausgebildetes autogenes Schweißverfahren, das sich außer auf Eisen und Stahl auch auf Kupfer, Nickel, Silber, Gold und Platin anwenden läßt, hat sich wegen seiner Einfachheit und Billigkeit insbesondere auch den elektrischen Schweißverfahren überlegen bewiesen und in vielen Maschinenfabriken und Schmiedewerkstätten Eingang gefunden[6]).

Feuerungstechnik. Zur Bestimmung des thermischen Effekts eines Heizapparats hat Pagliani[7]) eine verhältnismäßig einfache Methode angegeben, über deren Zuverlässigkeit jedoch noch keine Mitteilungen von anderer Seite vorliegen; außerdem ist an dieser Stelle zu erwähnen, daß Holborn und Henning[8]) jetzt die spezifischen Wärmen von Stickgas, Kohlensäure und Wasserdampf bei konstantem Druck bis 1400° gemessen und dabei Werte erhalten haben, die mit den Ergebnissen der Untersuchungen früherer

---

[1]) Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure, S. 438; s. f. Zeitschr. f. angew. Chem., S. 1592. — [2]) Über Erfahrungen im Messen und Prüfen von Generatorgasen s. Treifall, Zeitschr. f. angew. Chem., S. 2033. — [3]) Über die Geschichte dieses Verfahrens s. Stahl u. Eisen, S. 1181. Über den sog. Dampfschlußmelder für Wassergasgeneratoren s. Strache, Centralbl. II, S. 1763. — [4]) Das hierfür benutzte Wasserstoffgas wird als Nebenprodukt bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen gewonnen und in Stahlflaschen — auf 150 Atmosphären verdichtet — in den Handel gebracht. Ob jetzt auch Wasserstoffgas nach dem Verfahren von Frank, Chem.-Ztg., S. 939 durch Überleitung von Wassergas über in Retorten mäßig erhitztes Calciumcarbid bzw. durch Entfernen des Kohlenoxyds aus dem Wassergas nach der Gleichung: $CaC_2 + CO = CaO + C_3$ fabrikmäßig gewonnen wird, muß dahin gestellt bleiben. — [5]) Über die Art der Verwendung des Acetylens zur autogenen Schweißung sowie zum Schneiden von Metallen s. Chem.-Ztg., Rep. S. 810. — [6]) Der gleichfalls in Stahlflaschen komprimierte Sauerstoff entstammt der atmosphärischen Luft, aus der er nach dem Lindeschen Verfahren abgeschieden wird. — [7]) Centralbl. II, S. 575. — [8]) Ibid. II, S. 1585.

Experimentatoren für Stickstoff gut, für Kohlensäure und Wasserdampf jedoch weniger befriedigend übereinstimmen.

Gegen die zunehmende Verunreinigung der Luft in den großen Städten durch die in den Abgasen der Feuerungen enthaltenen Säuren des Schwefels, in denen er die Ursache zahlreicher Erkrankungen der Respirationsorgane erblickt, verlangt Th. W. Schaeffer[1]) gesetzgeberische Maßnahmen, während Dennstedt und Hassler[2]) auf die Bildung von Ammonsulfat beim Verbrennen schwefelhaltender Kohlen bzw. auf das Vorkommen dieser Verbindung in den Abgasen der Feuerungen und namentlich im Ruß mit dem Bemerken aufmerksam gemacht haben, daß die Berechnung des Schwefligsäuregehalts der Abgase aus dem Schwefelgehalt der Kohle zu Irrtümern führt, weil hierbei nicht berücksichtigt wird, daß ein Teil des Schwefels in die Form des als Pflanzendüngemittels wirkenden Ammonsulfats übergeht. Da Dennstedt und Hassler der Ansicht sind, daß die schweflige Säure in der Luft sehr rasch zu Schwefelsäure oxydiert wird, so legen sie besonderes Gewicht auf die Bestimmung des Gehalts der Atmosphäre und namentlich des Schnees an freier Schwefelsäure.

Im Anschluß hieran ist noch zu erwähnen, daß Brünler und Kettler[3]) sowie Bender[4]) eine Vorrichtung beschrieben haben, welche es ermöglichen soll, durch Verbrennen von fein verteilten festen oder flüssigen wie auch von gasförmigen Brennstoffen mittels komprimierten Sauerstoffgases unter gleichzeitiger Zufuhr von Stickgas Salpetersäure in gewerblich verwertbarer Weise zu erzeugen; an dem geschäftlichen Erfolg eines diesbezüglichen Unternehmens wird man jedoch bis auf weiteres berechtigte Zweifel hegen dürfen.

Steinkohlengas. Nachdem die in München durchgeführten Versuche mit großräumigen Vergasungskammern an Stelle von Retorten laut Mitteilungen von Ries[5]) und von Bunte[6]) in jeder Hinsicht befriedigend ausgefallen sind, steht zu erwarten, daß sich der Kammerofen allgemeiner in die Gasfabriken einführen wird[7]). Die Vorzüge des Kammerofens sind namentlich in seiner leichten Bedienung sowie in der hohen Ausbeute an Gas und an Nebenprodukten begründet, wozu noch kommt, daß der in den Kammern hinterbleibende Koks von harter, dichter Beschaffenheit ist und sich von Hüttenkoks kaum unterscheidet.

Beachtung verdient weiterhin der Vorschlag von Elworthy und Williamson[8]), den Methangehalt des Steinkohlengases dadurch

[1]) Boston Medical and Surgical Journal. July 25, 1907. — [2]) Chem.-Ztg., S. 550. Wegen früherer diesbezüglicher Beobachtungen von anderer Seite s. ibid., S. 596. — [3]) D. R.-P. 185 094. Chem.-Ztg., S. 309. — [4]) D. R.-P. 192 883. — [5]) Journ. f. Gasbeleuchtung u. Wasservers., S. 717. — [6]) Ibid., S. 728. — [7]) Daß der Kammerofen dem Dessauer Vertikalofen überlegen ist, wird von Bueb ibid., S. 728, bezweifelt. — [8]) D. R.-P. 183 412.



zu erhöhen, daß man dem Gas zunächst Wasserstoff in Form von Wassergas beimengt und dann das Gemisch bei etwa 250° über fein verteiltes Nickel leitet. Bei Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff würde nicht nur das gesamte Kohlenoxyd, sondern auch die im Leuchtgas stets vorhandene Kohlensäure nach den Gleichungen:

$$CO + 3\,H_2 = CH_4 + H_2O \quad \text{und} \quad CO_2 + 4\,H_2 = CH_4 + 2\,H_2O$$

in Methan und Wasser übergeführt werden. Ob sich dieses Verfahren in der Praxis der Leuchtgasfabrikation bewähren wird, erscheint dem Berichterstatter fraglich; dagegen dürfte das eigentliche Sabatiergas, das durch Überleiten eines Gemenges von Wassergas mit Wasserstoffgas über mäßig erhitztes Nickel[1]) erhalten wird, im Lauf der Zeit eine größere Rolle spielen[2]).

Was die Nebenprodukte der Gasfabrikation anbelangt, so haben sich M. Mayer und V. Altmayer[3]) mit der Feststellung der Mengen von Ammoniak, welche sich aus einer und derselben Kohle bei verschiedenen Temperaturen abspalten, beschäftigt und mitgeteilt, daß hierauf außer der Elementarzusammensetzung der Kohle verschiedene andere Faktoren, so namentlich die Größe der glühenden Oberfläche, mit welcher das Gas in Berührung gelangt, die Zeitdauer der Berührung usw. von Einfluß sind[4]).

Über die Höhe und den Verbleib der im Rohgas enthaltenen Cyanmengen sind von Samtleben[5]) Angaben gemacht worden, denen unter anderem zu entnehmen ist, daß bei einer Gasabgabe von 2,8 Millionen Cubikmetern während zweier Jahre im Sperrwasser des Gasometers einer Fabrik 33,75 kg Blausäure nachgewiesen werden konnten, trotzdem die Reinigungsmasse ein gutes Absorptionsvermögen besaß.

Auch das Gasglühlicht ist — ganz abgesehen von der Patentliteratur — Gegenstand mehrerer Veröffentlichungen gewesen; doch kann in dieser Hinsicht nur auf die Mitteilungen von Bunte[6]): Über Verbrennungsvorgänge bei hängendem Gasglühlicht, von R. J. Meyer und Anschütz[7]): Beobachtungen über Thorium-Cerium-Mischungen und von Killing[8]): Der Auerstrumpf in der Chlorgas-Wasserstoffgas-Flamme hingewiesen werden.

---

[1]) Bei höherer Temperatur wirkt Nickel auf Kohlenoxyd im Sinne der Gleichung $2\,CO = CO_2 + C$ zerstörend. — [2]) Die im vorigen Jahrgang, S. 321, Fußnote 7, erwähnte direkte Synthese von Methan aus Kohlenstoff und Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel wird von Sabatier und Senderens, Chem.-Ztg., S. 175, bezweifelt. — [3]) Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg., S. 25, 49. — [4]) Auch Short, Centralbl. II, S. 1028, hat sich mit der Frage der Verteilung des Stickstoffs und auch des Schwefels auf die flüchtigen Zersetzungsprodukte befaßt, ohne jedoch wesentlich Neues gefunden zu haben. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem., S. 665. — [6]) Journ. f. Gasbel., S. 665. — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2639. — [8]) Centralbl. I, S. 854.

Literatur: W. Bertelsmann, Die Entwickelung der Leuchtgaserzeugung. Stuttgart, F. Enke, 1907.

Acetylen und Carbid. Eine besonders wertvolle Bereicherung hat die Literatur über das Acetylen durch eine: Die Explosionsursachen des Acetylens betitelte Abhandlung erfahren [1]), in welcher zunächst das Verhalten des luftfreien Acetylens beim Erhitzen, gegen Metalle, gegen Reinigungsmassen usw. erörtert wird, worauf die verschiedenen Momente, welche die Entzündung von Acetylen-Luftgemischen herbeiführen, besprochen werden.

Die deutsche Jahresproduktion an Carbid in den Werken bei Lechbruck, Steinbusch in Brandenburg, Mittelthal bei Posen und Freyung im bayerischen Wald betrug etwa 8000 Tonnen und produziert davon Freyung allein etwa 3000 Tonnen mit 4500 Pferdekräften [2]). Dagegen betrug der Verbrauch im Deutschen Reiche im Jahre 1906 etwa 31000 Tonnen; er dürfte sich im Laufe des Jahres 1907 wesentlich erhöht [3]) und die Errichtung neuer oder Wiederinbetriebsetzung stillstehender Werke zur Folge gehabt haben [4]).

Eine eigenartige Verwendung hat das Carbid neuerdings zur Erzeugung sehr intensiver Lichteffekte auf dem Wasser in Form des sogenannten Wasserlichtapparats gefunden. Dieser Apparat stellt einen mit Carbid gefüllten, 1—2 Liter fassenden Metallbehälter dar, welcher in geeigneter Weise mit einem sehr kleinen, Kaliummetall enthaltenen Gefäß verbunden ist und im gegebenen Moment auf die Wasserfläche geschleudert wird, wobei er sich öffnet und so zur Entstehung einer Acetylenflamme Veranlassung gibt. Die „Wasserlichter" eignen sich übrigens nicht nur für Zwecke der Handels- und Kriegsmarine, für Rettungsgürtel usw., sondern sie können bei entsprechender Konstruktion auch bei dringenden nächtlichen Arbeiten im Freien (Eisenbahnunfällen usw.) Dienste leisten [5]).

II. Explosivstoffe.

Unter den Toten des Jahres 1907 ist in erster Linie M. Berthelot zu nennen, dessen Verdienste um die Entwickelung unserer Kenntnisse vom Wesen der Explosivstoffe außer in der Fachliteratur [6]) auch in der Tagespresse so eingehend gewürdigt

---

[1]) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes, S. 205, 245. Im Auszug: Zeitschr f. angew. Chem. 1908, S. 114. — [2]) Chem.-Ztg., S. 709. — [3]) Ibid., S. 994. — [4]) Über Bestimmung von Phosphor, Silicium und Schwefel im Carbid s. Chem.-Ztg., S. 1183; Über die elektrische Leitfähigkeit der Carbide, ibid., S. 1037. — [5]) Chem.-Ztg., S. 816. — [6]) Walden, Chem.-Ztg., S. 367; Bredig, Zeitschr. f. angew. Chem., S. 689; Scholz, Zeitschr. für das ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1908, S. 41.

worden sind, daß es überflüssig erscheint, hier nochmals darauf zurückzukommen.

Weniger allgemein bekannt dürfte dagegen sein, daß auch Mendelejew[1]) durch die Schaffung eines besonderen Pyroxylintypus, des sogenannten Pyrokollodiums, in nähere Beziehung zur Sprengstoffchemie getreten ist.

Von selbständigen Werken ist dem Berichterstatter nur die kleine, aber inhaltreiche Schrift von H. Brunswig, Die Explosivstoffe (Einführung in die Chemie der explosiven Vorgänge) bekannt geworden[2]); außerdem liegt jetzt auch von Sir Fred. Abels Researches on Gun-cotton die zweite Abteilung, welche die Beständigkeit der Schießbaumwolle zum Gegenstand hat, in deutscher Bearbeitung von H. Pleus vor[3]).

Cellulosenitrate. Wie vor einiger Zeit Zacharias[4]), so hat neuerdings auch Justin-Müller[5]) die Momente, die zugunsten der Auffassung der Nitrocellulosen als Adsorptionsverbindungen geltend gemacht werden können, besprochen, und dabei dem Umstand, daß der Stickstoffgehalt des Nitrierungsprodukts mit dem Konzentrationsgrad der Salpetersäure Hand in Hand geht, eine ausschlaggebende Bedeutung beigemessen. Seinen Ausführungen ist jedoch A. Müller[6]) mit dem Hinweis auf die Resultate der Arbeiten Vieilles[7]) und auf die Beständigkeit der Nitrocellulosen gegen Wasser entgegengetreten. Ebenso spricht die mit dem Nitrierungsvorgang verbundene Wärmeentwickelung, sowie das Verhalten der Nitrocellulosen gegen Agentien verschiedener Art gegen die Einreihung der Nitrocellulosen in die Gruppe der bloßen Adsorptionsverbindungen, wenn auch nicht zu verkennen ist, daß die Cellulose ein Kolloidalgebilde darstellt[8]) und daß sie diesen Charakter durch die Behandlung mit Salpetersäure nicht verliert.

Die im Laufe der letzten Jahre mehrfach erörterte Frage, ob bei der Einwirkung starker Nitriersäuren auf Cellulose neben der Esterbildung gleichzeitig eine Hydrolyse in dem Sinne stattfindet, daß die Pyroxyline als Nitrate von Hydrierungsprodukten der Cellulosen anzusehen sind, ist von Berl und Klaye[9]) hauptsächlich auf Grund der Ergebnisse zahlreicher Analysen von Präparaten, welche aus reiner Cellulose sowie aus Hydro- und Oxycellulosen

---

[1]) Saposhnikoff, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1907, S. 161. — [2]) Leipzig 1907, Göschenscher Verlag. — [3]) Berlin 1907, R. Friedländer u. Söhne. — [4]) Chem. Centralbl. 1903, II, S. 269. — [5]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 2, 49. — [6]) Ibid., S. 173. Im Auszug: Chem. Centralbl. 1908, I, S. 239. — [7]) Memorial des Poudres et Salpêtres 2, 212. Im Auszug: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 2259 (1882). — [8]) Über die Konstitution der Cellulose s. Green und Perkin, Zeitschr. f. angew. Chem. S. 459. — [9]) Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen, S. 381.

hergestellt waren[1]), verneint worden. Auch haben diese Forscher festgestellt, daß die aus den verschiedenen Ausgangsmaterialien gewonnenen Nitrierungsprodukte hinsichtlich ihres Absorptionsvermögens für basische Farbstoffe, sowie der Werte für die Viskosität und die innere Reibung ihrer Acetonlösungen eine sehr große Verschiedenheit aufweisen und erblicken sie darin eine weitere Stütze für ihre Auffassung. Da außerdem die Abfallsäure von der Herstellung der Schießwolle nach dem Verdünnen mit Wasser und Übersättigen die Fehlingsche Lösung nicht reduziert, während bei der Herstellung von alkohollöslichem Pyroxylin[2]) ebenso wie bei der Herstellung von Hydrocellulose nach Girard reduzierende Nebenprodukte gebildet werden, so kann man der von Berl und Klaye, wie auch von Lunge und Bebie vertretenen Ansicht, daß mindestens die hoch nitrierten Pyroxyline Nitrate der unveränderten Cellulose sind, um so eher beitreten, als die entgegenstehende Anschauung bis jetzt nicht ausreichend begründet erscheint[3]).

Die Tatsache, daß die höchste mit Hilfe von Salpeterschwefelsäure erreichbare Nitrierungsstufe nicht der Dodeka-, sondern nur der Endekanitrocellulose entspricht, glauben Berl und Klaye[4]) durch den dem Nitrierungsvorgang entgegenwirkenden Einfluß des Nitrierungsmittels auf das Nitrierungsprodukt erklären zu sollen. Nach ihrer Ansicht findet somit beim Behandeln der Cellulose mit Nitriersäure nicht nur eine Esterbildung, sondern auch eine, allerdings nur geringfügige, Verseifung des gebildeten Esters durch die Nitriersäure selbst statt, was die Entstehung eines teilweise denitrierten Produktes bedinge. Weiterhin haben diese Forscher den Einfluß der Zusammensetzung der Nitriersäure sowie der Nitrierungsdauer und -temperatur auf den Viskositätsgrad und die Löslichkeit[5]) der Pyroxyline untersucht und das Ergebnis früherer

[1]) Über aus mercerischer Baumwolle gewonnene Nitrate siehe Wichelhaus und Vieweg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 441 (1907). — [2]) C. Haeussermann, Unveröffentlichte Untersuchungen. — [3]) Bumcke und Wolffenstein sind bei ihren Arbeiten, die sie dazu geführt haben, die Nitrocellulosen als Abkömmlinge von Hydrocellulosen anzusehen, nicht von Pyroxylinen, sondern von Xyloidinen ausgegangen, die zudem nicht einheitlicher Natur waren. Ost hält es nur für wahrscheinlich, daß, wie beim Acetylieren, so auch beim Nitrieren der Cellulose eine Hydrolyse stattfindet. Die von Ost untersuchten Celluloseacetate waren jedoch nach Verfahren gewonnen worden, bei welchen eine Verflüssigung stattgefunden hatte, was für die Pyroxyline nicht zutrifft. — [4]) Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen, S. 403. Über die verseifende Wirkung reiner Salpetersäure auf Nitrocellulosen s. C. Haeussermann, ibid., S. 426. — [5]) Die Existenz löslicher und unlöslicher Pyroxyline von gleichem Stickstoffgehalt erklärt sich nach Berl und Klaye durch die verschiedene Molekulargröße der betreffenden Nitrocellulosen. Über die Bestimmung der Löslichkeit und den Einfluß der verschiedenen Lösungsmittel auf den Löslichkeitsgrad siehe Stepanow-Goebel, ibid., S. 43.

Arbeiten Lunges, wonach sowohl längere Nitrierungszeit als auch höhere Temperatur bei gleichbleibendem Stickstoffgehalt eine Abnahme der Viskosität und eine Erhöhung der Löslichkeit zur Folge haben, bestätigt gefunden.

Über die Zusammensetzung des Nitrierungsgemisches, das zur Herstellung des sogenannten Pyrokollodiums[1]) benutzt wird, hat Saposhnikoff[2]) nähere Angaben gemacht, gleichzeitig aber auch bemerkt, daß das Pyrokollodium nicht, wie früher angenommen wurde, ein einheitliches Individuum darstellt, sondern gleich allen Produkten der Nitrierung der Cellulose aus einem Gemenge verschiedener Nitrocellulosen besteht, in welchem allerdings das Dekacellulosenitrat von der Formel $C_{24}H_{30}(NO_3)_{10}O_{10}$ den hauptsächlichsten Bestandteil bildet.

Außer über die Konstitution liegen auch neuere Arbeiten über die physikalischen Eigenschaften, sowie über das Verhalten der Nitrocellulose beim Aufbewahren, beim Erhitzen und gegen chemische Agentien vor.

So haben sowohl de Chardonnet[3]) als auch de Mosenthal[4]) in Ergänzung früherer Arbeiten weitere Mitteilungen über das Aussehen der verschiedenen Nitrocellulosen unter dem Mikroskop im polarisierten Licht veröffentlicht; hierauf näher einzugehen, ist jedoch im Hinblick darauf, daß sich die Ergebnisse dieser Untersuchungen teilweise noch widersprechen, vorläufig nicht angezeigt.

In bezug auf die Haltbarkeit der Schießwolle beim längeren Aufbewahren unter gewöhnlichen Verhältnissen ist eine Notiz von Thomas[5]) von Interesse, nach welcher die Stabilität einer nassen, mit Kreide versetzten Schießwollprobe in Preßkörperform selbst nach 20 Jahren nur wenig zurückgegangen war, trotzdem sich nicht unerhebliche Mengen von Calciumnitrat und -nitrit gebildet hatten.

Die bei Temperaturen zwischen 120—160° unter Abspaltung von Stickoxyd, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserdampf und Hinterlassung eines festen, braunen Rückstandes rasch verlaufende Zer-

---

[1]) Das Pyrokollodium ist das Material, aus dem das Pulver für die Geschütze der russischen Marine hergestellt und das auch in den Vereinigten Staaten von Nordamerika für Kriegsmunition benutzt wird. Es löst sich, ohne vorher aufzuquellen, leicht in Ätheralkohol und bedarf einer nur sehr geringen Menge dieses Lösungsmittels, um eine gleichförmige Gelatine zu liefern. — [2]) Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen, S. 161; s. ferner Chem.-Ztg., S. 963. — [3]) Chem. Centralbl. II, S. 1458. de Chardonnet beschreibt auch ein Hydrat des Pyroxylins, auf dessen Herstellung ihm bereits im Jahre 1893 ein Patent erteilt wurde. — [4]) Ibid. II, S. 687. Eine deutsche Übersetzung der Abhandlung de Mosenthals, in welcher auch Angaben über Dichte, Refraktion, optische Aktivität, Drehungsvermögen usw. enthalten sind, hat Massot in der Zeitschr. f. angew. Chem., S. 1970, veröffentlicht. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem., S. 1143.

setzung von (unlöslicher) Schießbaumwolle hat Saposhnikoff[1]) schon früher qualitativ und quantitativ verfolgt und seine Untersuchungen neuerdings auch auf Kollodiumwollen ausgedehnt[2]).

Was die das Verhalten der Nitrocellulosen gegen einzelne Agenzien betreffenden Arbeiten anbelangt, so haben Berl und Smith[3]) gezeigt, daß die Salpetersäurereste der Nitrocellulose teilweise durch Acetylreste ersetzt werden, wenn man zur Lösung des Nitrats in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid mit Eisessig etwas konzentrierte Schwefelsäure hinzufügt, während Carlson[4]) gelegentlich seiner Studien über die alkalische Verseifung von Alkylnitraten beobachtet hat, daß beim Behandeln von Nitrocellulose mit Natriumalkoholat unter Zusatz von Hydroperoxyd die Cellulose regeneriert wird[5]).

Die auf die Fabrikation von Nitrocellulosen bezüglichen deutschen Patente haben die Nummern: 190073: Zerkleinerung von Nitrocellulose in Kugelmühlen unter Zusatz von Wasser; 177032: Presse für Schießwollblöcke; 180587: Regenerieren von Abfallsäuren auf elektrolytischem Wege.

Glycerinnitrate. Die hierher gehörenden deutschen Patente haben Verfahren zur Herstellung von Trinitroglycerin (181489, 183183), von Dinitroglycerin (183385), sowie von Tetranitrodiglycerin (181754) zum Gegenstande. Außerdem liegt eine Veröffentlichung[6]) vor, in welcher die Herstellung von gemischten Estern des Glycerins mit Salpetersäure und organischen Säuren, wie Dinitroformin, Dinitroacetin, beschrieben und die Brauchbarkeit dieser erst bei niedriger Temperatur erstarrenden Präparate für ungefrierbare Nitroglycerinsprengstoffe besprochen wird.

Geschoßtreibmittel. Mit einer kritischen Sichtung der ältesten Nachrichten über Berthold den Schwarzen als den Erfinder des Schießpulvers ist Feldhaus[7]) hervorgetreten, während

[1]) Chem. Centralbl. I, S. 1185. Eine französische Übersetzung der jetzt abgeschlossenen Arbeiten Saposhnikoffs findet sich in Memorial des Poudres et Salpêtres 14, 42. — [2]) Nach Robertson und Napper, Chem. Centralbl. II, S. 95, enthalten die beim Erhitzen der Schießwolle in der Luft, in Kohlensäure und im Vakuum bei 130° sich abspaltenden Gase stets auch erhebliche Mengen von Stickstoffperoxyd. Doch steht diese Behauptung im Widerspruch mit den älteren Angaben Saposhnikoffs, Wills und anderer Forscher. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 903 (1907). — [4]) Ibid., S. 4191 (1907). — [5]) Bei der von Busch schon früher angegebenen Methode zur Bestimmung des Stickstoffgehalts der Nitrocellulosen, bei welcher die zu untersuchende Probe mit wässeriger Natronlauge erwärmt wird, scheidet sich keine Cellulose ab; s. Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1329. Über eine Methode zur Bestimmung der durch Schwefelsäure verdrängbaren Salpetersäure, nach welcher die mit Diphenylamin versetzte Lösung der Nitrocellulose in Schwefelsäure mit Stannosulfat titriert wird; s. Chem.-Ztg., S. 1122. — [6]) Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen, S. 21. — [7]) Chem.-Ztg., S. 831. Nach Feldhaus fällt — den Angaben der Kriegstechniker des 15. Jahrhunderts zufolge — die Zeit der Erfindung des Pulvers und des Geschützes durch Berthold auf das Jahr 1380 und sind alle anderen Zeitangaben mindestens zweifelhaft; s. auch Chem.-Ztg. 1908, S. 13; s. f. O. Guttmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, S. 882.

A. Noble[1]) die Wandlungen, welche die Gewehr- und Geschützpulver in den letzten 50 Jahren erfahren haben, erörtert und insbesondere die Methoden zur Bestimmung der bei der Explosion auftretenden Gasvolumina, Drucke, Wärmemengen, Temperaturen usw. eingehend besprochen hat[2]).

Die Untersuchungen von Silberrad und Farmer[3]) über das Verhalten von Nitrocellulosepulvern sind bereits im vorigen Jahrgang erwähnt worden, wobei jedoch seitens des Berichterstatters übersehen wurde, darauf aufmerksam zu machen, daß das zu diesen Untersuchungen benutzte Material nicht aus loser oder gepreßter Schießbaumwolle bestand, sondern mit Ätheralkohol gelatiniert und in Röhrenform gebracht worden war.

Weitere, auf geringe Lagerbeständigkeit von Nitrocellulosepulvern bezügliche Mitteilungen sind auch von anderer Seite aus der Praxis heraus[4]) gemacht worden; eine befriedigende Erklärung der namentlich in Frankreich wiederholt beobachteten Fälle von Selbstentzündung derartiger Pulver steht jedoch noch aus, wenn auch einleuchtet, daß die Nitrocellulosepulver, die stets Reste flüchtiger Lösungsmittel einschließen, weit mehr zur Selbstzersetzung neigen, als das nicht gelatinierte Material[5]).

Im Anschluß an die Nitrocellulosepulver ist noch zu bemerken, daß Frank[6]) wiederum auf die Vorzüge hingewiesen hat, welche der Ersatz des Harnstoffs, des Guanidins und anderer, die Explosionstemperatur herabsetzender Mittel durch das Dicyandiamid bieten würde. Daß Campher heute kaum mehr zu diesem Zweck benutzt wird, gibt Schüpphaus[7]) an, der auch bemerkt, daß die entgegenstehende, allgemein verbreitete Ansicht unzweifelhaft durch die Veröffentlichung der ersten Nobelschen Patente veranlaßt worden ist.

Von Geschoßtreibmitteln anderer Zusammensetzung verdient das aus Kohle und Ammonnitrat (10—20 : 90—80) bestehende Ammonpulver, das in den Jahren 1890—1896 in der österreichischen Kriegsmarine für mehrere Geschützkaliber eingeführt war, hier erwähnt zu werden. Nach Mitteilungen Mayrs ist dieses

---

[1]) Eine deutsche Übersetzung seines vor der Royal Institution gehaltenen Vortrages ist in der Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen, S. 363, 388, enthalten. — [2]) Außerdem finden sich Aufsätze über die bekannten Versuche Schultzes und Ottos zur Verbesserung des Schießpulvers ibid., S. 124, 305. — [3]) Eine deutsche Übersetzung der jetzt abgeschlossenen Arbeit ist ibid., S. 61, 84, enthalten; s. ferner Silberrad und Farmer, Die Hydrolyse der Nitrocellulose und des Nitroglycerins. Chem. Centralbl. I, S. 538. — [4]) Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1908, S. 71, 72. — [5]) In Frankreich benutzt man seit einiger Zeit zum Gelatinieren der Nitrocellulose Ätheralkohol mit einem geringen Zusatz von Amylalkohol. — [6]) Chem.-Ztg., S. 939. — [7]) Chem. Centralbl. II, S. 107.

Pulver trotz mancher sonstigen Vorzüge hauptsächlich wegen der Formveränderung, welche die daraus hergestellten Preßkörper in den heißen Pulverkammern der Kriegsschiffe erlitten haben, vollständig verlassen und durch Ballistit ersetzt worden. Ob es, wie Mayr hofft, im Laufe der Zeit gelingen wird, das Ammonpulver so wesentlich zu verbessern, daß es allen Anforderungen genügt, muß dahingestellt bleiben [1]).

Von deutschen Patenten sind hier anzuführen: Nr. 179 634: Rauchloses Pulver von bestimmtem Stickstoffgehalt; Nr. 180 724: Pulver aus Nitrocellulose, Trinitrotoluol und Pikrinsäure; Nr. 189 009: Maschine zum Zerschneiden von Pulverstreifen; Nr. 187 813: Vorrichtung zum selbsttätigen Auflegen von Streifen, Röhren usw. aus plastischem Material.

Anhang: Als Ersatzmittel für Kampfer bei der Celluloidfabrikation sind neuerdings u. a. vorgeschlagen worden: s-Methylbenzoyltrichloranilid (D. R.-P. 180 208); die von o-Diaminen sich ableitenden Amidine, wie Methenyl-o-toluylendiamin usw. (D. R.-P. 180 126); Borneole (D. R.-P. 185 808); Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Terpenen, Harzen und Balsamen (D. R.-P. 188 822). Infolge des Preisrückganges des Camphers kommt jedoch der Mehrzahl der bisher vorgeschlagenen Surrogate keine praktische Bedeutung mehr zu.

Literatur: L. E. Andés, Celluloid und seine Verarbeitung. Wien, Hartlebens Verlag. V. Ravizza, L'industria della Celluloide in Italia. Turin 1907.

Sprengstoffe. Als neuer Sprengstoff von einheitlicher Natur ist das zuerst von Schiskow erhaltene Tetranitromethan zu nennen, das nach Claessen [2]) durch Erhitzen von aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Nitroderivaten mit starker, freies Schwefelsäureanhydrid enthaltender Nitriersäure auf 100—120° neben anderen gas- und dampfförmigen Stoffen gebildet wird.

Von sonstigen Sprengstoffen dieser Art ist noch das Hexanitrodiphenylamin [3]), sowie das Trinitrotoluol [4]) Gegenstand von Veröffentlichungen gewesen; das zuletzt genannte Präparat soll außer für Knallsätze namentlich zum Füllen von Granaten, Minen und Torpedos Verwendung finden und in dieser Absicht für sich oder unter Zusatz von Naphtalin [5]) verdichtet bzw. in geeignete Formen gebracht werden [6]).

In bezug auf Nitroglycerinsprengstoffe ist zu berichten, daß zum Gelatinieren des Nitroglycerins an Stelle von Kollodiumwolle eine Lösung von Leim in Glycerin [7]) vorgeschlagen und daß zur Erhöhung der Plastizität einzelner Produkte ein Zusatz von

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen, S. 401. Das in der österreichischen Armee unter der Bezeichnung Ammonal eingeführte Sprengmittel enthält außer Kohle und Ammonnitrat noch gepulvertes Aluminium. — [2]) D. R.-P. 184 229. — [3]) Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen, S. 374; s. a. Zeitschr. f. angew. Chem. — [4]) Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen, S. 4, 413. — [5]) D. R.-P. 181 574. — [6]) D. R.-P. 181 471, 177 738, 185 957, 185 958. — [7]) D. R.-P. 180 685.

amorphen Kohlenhydraten [1]), zum Ungefrierbarmachen ein solcher von Monochlordinitroglycerin [2]) bzw. von Nitroderivaten der Glycole [3]) empfohlen worden ist.

Ob sich diese Präparate in der Praxis bewähren werden, muß dahingestellt bleiben und dasselbe gilt von den übrigen Sprengstoffmischungen bzw. Sprengstoffkomponenten, auf welche im Laufe des Berichtsjahres deutsche Patente erteilt worden sind [4]).

Über Sicherheitssprengstoffe bzw. über die in verschiedenen Ländern übliche Art der Untersuchung derselben hat Bichel [5]) Mitteilungen gemacht und dabei u. a. auch näheres über die Zusammensetzung und die Eigenschaften des in englischen Kohlengruben viel benutzten Bobbinits [6]) angegeben. Die Frage nach der Ursache des am 28. Dezember 1906 in der Roburitfabrik Witten ausgebrochenen Brandes, der die Explosion der Roburitvorräte zur Folge hatte, ist mehrfach ventiliert worden, ohne jedoch bis jetzt zum Abschluß gelangt zu sein [7]). Auch der Erfinder des Roburits, C. Roth, hat in dieser Angelegenheit das Wort ergriffen und besonderen Wert darauf gelegt, festzustellen, daß seit 1903 unter der Bezeichnung Roburit in Witten eine Sprengstoffmischung fabriziert wurde, welche aus Trinitrotoluol, Packholzmehl, Kochsalz, Kalium- und Ammoniumnitrat nebst Kaliumpermanganat bestand [8]), während das ursprüngliche, nach der Patentvorschrift [9]) hergestellte Roburit nur aus Dinitrobenzol, Chlordinitrobenzol oder Chlornitronaphtalin und Ammoniumnitrat besteht.

Initialzündungen. Unsere Kenntnisse von der Wirkung der Initialzündung sind durch eine Arbeit von Wöhler und Mather [10]), in welcher diese Forscher neue Initialzünder kennen lehren und die Unhaltbarkeit der Abelschen Hypothese eines Wellensynchronismus zwischen Initialzünder und Sprengstoff dartun, wesentlich erweitert worden. Als neue, dem Knallquecksilber an Wirkung teilweise überlegene Initialzünder haben Wöhler und

---

[1]) D. R.-P. 182030. — [2]) D. R.-P. 183400, — [3]) D. R.-P. 179789. — [4]) Chloratsprengstoffe: D. R.-P. 183355, 188829; direkt explodierender Sprengstoff (Kaliumperchlorat und Ferro- oder Ferricyankalium): D. R.-P. 177687; Mischung von Dinitrobenzol, Ammonnitrat, Curcuma und Kupferoxalat: D. R.-P. 183799; Kohle aus Baumwollsamenschalen: D. R.-P. 188036. — [5]) Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen, S. 169. Über die kalorimetrische Untersuchung von Sicherheitssprengstoffen s. ibid., S. 287, 306. — [6]) Der Bobbinit ist ein Gemenge von Holzkohle, Schwefel, Stärke, Paraffin, Ammoniumsulfat und Kaliumnitrat. Wegen der näheren Zusammensetzung dieser und der übrigen, in den englischen Kohlengruben zugelassenen Sprengstoffe s. Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen, S. 375. Mitteilungen über das in Oberschlesien benutzte Silesiasprengpulver s. ibid., S. 193, 198. — [7]) Chem.-Ztg. 29; Zeitschr. f. angew. Chem., S. 983. Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen, S. 413. — [8]) Frankfurter Ztg. 1906, Nr. 333, 5. Morgenbl.; 1907, Nr. 110, 6. Morgenbl. — [9]) D. R.-P. 39511. — [10]) Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen, S. 181, 203, 244, 265.

Mather das Silberazid, sowie den Chlorato- und den Trichlorato-trimerkuraldehyd erkannt; gleichzeitig wurde nachgewiesen, daß das Diazobenzolnitrat, der Schwefelstickstoff, das Knallnatrium und das Nitromethanquecksilber zur Initialzündung nicht tauglich sind.

Weiterhin hat Darapsky[1]) die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure hinsichtlich ihrer explosiven Eigenschaften näher untersucht und unter anderem darauf aufmerksam gemacht, daß das als Ammoniumsalz dieser Säure aufzufassende Stickstoffammonium insofern eine besondere Beachtung verdient, als es bei dem nach der Gleichung $N_4H_4 = 3N + H + NH_3$ vor sich gehenden Zerfall eine größere Gasmenge als die übrigen Sprengstoffe entwickelt.

Auch das von Salvadori[2]) beschriebene Hydrazinchlorat gehört zu den kräftigsten Sprengstoffen, indem es eine etwa dreimal so große Sprengkraft als das Knallquecksilber äußern soll.

Das Knallquecksilber selbst ist neuerdings von Wieland[3]) im Verlauf seiner Arbeiten über die Synthese der Knallsäure synthetisch aus Methylnitrolsäure und Merkurinitrat erhalten worden; auf die von Wieland gegebene Erklärung für die Entstehung der Knallsäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Äthylalkohol kann im Rahmen dieses Berichts nicht eingegangen werden.

Zündhölzer. Nachdem sich jetzt in den meisten Ländern[4]) weißphosphorfreie Zündmassen auch für gewöhnliche Streichhölzer eingebürgert haben, ist es erklärlich, daß sich die Erfindertätigkeit diesem Gebiet nicht mehr in dem Maße wie seither zuwendet. Dementsprechend ist auch nur ein deutsches Patent[5]) auf phosphorfreie Zündmassen erteilt worden; außerdem hat Purgotti[6]) vorgeschlagen, den Phosphor durch festen Phosphorwasserstoff zu ersetzen, der für diesen Zweck sehr geeignet und nicht giftig sein soll.

Für die chemische Untersuchung von Zündwaren auf einen Gehalt an weißem oder gelbem Phosphor ist im Deutschen Reich eine amtliche Anweisung in Kraft getreten, die in der Chemikerzeitung[7]) wie in der Zeitschrift für angewandte Chemie[8]) zum Abdruck gelangt ist[9]).

---

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **41**, 64. — [2]) Chem. Centralbl. II, S. 964. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 418 (1907). — [4]) Über die Geschichte der Zündholzindustrie in Italien s. Chem.-Ztg. **121**, 135. — [5]) D. R.-P. 186761. Ersatz des Phosphors durch Diazobenzol- oder Tetrazobenzidinsulfonsulfosäure. — [6]) Chem.-Ztg., S. 438. — [7]) Ibid., S. 243. — [8]) S. 523. — [9]) Über die Einwirkung von Jod auf Phosphorsesquisulfid und den Nachweis desselben in Zündmassen s. Wolter, Chem.-Ztg., S. 640.

Hüttenfach.

Von

Bernhard Neumann.

Wirtschaftliches. In bezug auf die allgemeine Lage der Metallindustrie war schon das Jahr 1905 ein sehr günstiges, es wurde jedoch noch weit übertroffen von dem folgenden Jahre; die Metallerzeugung nahm einen ungeahnten Aufschwung, aber auch der Verbrauch stieg in einer Weise, daß die Erzeugung teilweise damit nicht Schritt halten konnte, die Folge hiervon war eine allgemeine Preissteigerung, die jedoch, mit Ausnahme von Antimon, Platin und vielleicht Zinn, einen ganz normalen Verlauf zeigte[1]). Zu Beginn des Jahres 1907 war die Konjunktur noch glänzend, die starke Beschäftigung half noch einige Monate über die drohende Gefahr des Rückschlags hinweg, bis im März von Amerika aus die geschäftliche Depression ausging und die anderen Länder in Mitleidenschaft zog. Der Metallkonsum war aber immer noch stark. Erst vom Juli ab wurden die Verhältnisse auch bei uns ungünstig, Zinn und namentlich Kupfer (Antimon schon vom März ab) erlitten außerordentlich starke Preisrückgänge[2]), auch Eisen[3]) und fast alle anderen Metalle wurden davon betroffen; nur Kohle, Koks und Eisenerze sind fast unverändert geblieben.

Biographisches. Am 25. Januar starb der Geh. Kommerzienrat H. Buderus[4]), welcher sich um das hessische Eisenhüttenwesen und die deutsche Eisengießerei sehr verdient gemacht hat. Am 3. Oktober machte der Tod der von reichen Erfolgen begleiteten Tätigkeit des Bergdirektors Vinzenz Spirek[5]) ein Ende.

---

[1]) Vgl. die graphische Aufzeichnung der Metallpreise 1906 am Schlusse des 2. Heftes der Metallurgie 4, 1907. — [2]) Preistafel. Metallurgie 5, Heft 1, 1908. — [3]) Stahl u. Eisen 28, 217, 1908. Handelspreise von Kohle und Eisen 1885—1907. — [4]) Stahl u. Eisen 27, 221, 1907. — [5]) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 55, 531, 1907.

Spirek war eine berg- und hüttenmännische Autorität auf dem Gebiete der Quecksilbergewinnung. Ihm ist das Wiederaufblühen des toskanischen Quecksilberbergbaues zu verdanken.

Literarisches. Von den zahlreichen Erscheinungen des Büchermarktes können hier nur einige wenige herausgenommen und besprochen werden. Die Preuß. Geologische Landesanstalt hat mit der Herausgabe eines großzügig angelegten Kartenwerkes begonnen, welches einen Überblick über die Nutzbaren Lagerstätten Deutschlands geben soll. Die topographische Übersichtskarte ist von H. Everding bearbeitet. Gelegentlich des X. Deutschen Bergmannstages sind drei Festschriften herausgegeben worden: Deutschlands Kalibergbau, Die Deutsche Braunkohlenindustrie und Die Mansfeldsche Kupferschiefer bauende Gewerkschaft zu Eisleben, welche einen klaren Einblick in diese wichtigen Zweige des deutschen Bergbaues geben. Anschließend hieran sei noch auf das Erscheinen von Fawns, Tin Deposits of the World[1]), und auf Weed, The Copper Mines of the World[2]), hingewiesen. Reiches statistisches Material bringen die jährlich erscheinenden bekannten Statistischen Zusammenstellungen der Frankfurter Metallgesellschaft und die jetzt von Ingalls herausgegebene Mineral-Industry[3]).

Hildebrandt hat ein für Studierende bestimmtes Lehrbuch der Metallhüttenkunde[4]) herausgegeben. Bei einem so vielseitigen Inhalt wäre eine schärfere Scheidung zwischen technisch wichtigen Verfahren und Papiervorschlägen sehr wünschenswert gewesen; der elektrochemische Teil ist sehr verbesserungsbedürftig. Von A. Neuburger[5]) stammt ein Handbuch der praktischen Elektrometallurgie, es ist zwar eine fleißige Literaturzusammenstellung, aber kein praktisches Handbuch, denn es gibt weder praktische Anleitungen, noch übt es eine von praktischen Gesichtspunkten geleitete Kritik. Das kleine Buch von Borchers, Die elektrischen Öfen, erschien in 2. Auflage[6]), es wird manchem zur Erlangung der Kenntnis der verschiedenen Ofensysteme sehr willkommen sein. Von allgemeinerem Interesse ist noch die Metallographie in elementarer Darstellung von Ruer[7]). Bei dem großen Aufschwunge, den in letzter Zeit die wissenschaftliche Metallurgie nimmt, ist eine solche Zusammenfassung metallographischer Untersuchungsmethoden sehr zeitgemäß. Eine besondere Anerkennung verdient der theoretische Teil, in welchem der Verfasser die Erstarrungs- und Umwandlungsvorgänge erläutert und die Deutung der experimentell gewonnenen Ergebnisse bespricht.

---

[1]) London, Mining-Journ. — [2]) New York, Hill Publishing Co. — [3]) Ibid. — [4]) Dr. Jänecke, Hannover. — [5]) Oldenbourg, München. — [6]) Knapp, Halle. — [7]) L. Voss, Hamburg.



Die erfreuliche Klarheit der Darstellung macht das Buch auch empfehlenswert für Kreise, die der physikalischen Chemie ferner stehen. — Im Anschluß hieran sei noch auf das große Werk von Léon Guillet, Étude Industrielle des Alliages Métalliques[1]), hingewiesen und der Neuauflage von Ledeburs Legierungen in ihrer Anwendung für gewerbliche Zwecke[2]) gedacht.

Speziell das Eisenhüttenwesen betreffend sind folgende Neuerscheinungen zu nennen: Vor allem die vom Verein Deutscher Eisenhüttenleute herausgegebene (6. Aufl.) Gemeinfaßliche Darstellung des Eisenhüttenwesens[3]), ein Musterbuch in bezug auf Auswahl und Beschränkung im Stoff, welches neben einem technischen Teil noch die wirtschaftlichen Verhältnisse dieses wichtigsten Industriezweiges eingehend behandelt. Das Buch kann Chemikern ganz besonders für eine Orientierung auf diesem Gebiete empfohlen werden. Weddings Grundriß der Eisenhüttenkunde ist ebenfalls (5. Aufl.) neu erschienen. Die von Richards seit längerer Zeit in der „Electroch. and Metallurg. Industry" veröffentlichten Metallurgical Calculations sind auch in Buchform herausgekommen, der jetzt erschienene zweite Teil behandelt ausschließlich das Eisen. Eine kleine Monographie, Elektrometallurgie des Eisens von B. Neumann[4]) behandelt diesen in neuerer Zeit auch technisch wichtig gewordenen Gegenstand. Nachdem das Jahrbuch für das Eisenhüttenwesen aufgegeben worden ist, erscheinen in „Stahl und Eisen" alle Vierteljahre von O. Vogel bearbeitete treffliche Literaturübersichten, auf die hier nur hingewiesen werden soll.

Von dem bekannten Kupferhüttenmann Peters ist ein neues Werk: Principles of Copper Smelting[5]), herausgegeben worden, welches die wissenschaftlichen Grundlagen der Kupferverhüttung eingehend behandelt. Ein modernes Probierbuch bietet Fulton in seinem Manual of Fire assaying[6]); ein zuverlässiges Handbuch bei technischen Untersuchungen von Eisen (Ledebur) und Metallen (Neumann) gibt das 3. Heft des 1. Bandes von Post-Neumanns Chemisch-technischer Analyse[7]).

Wirtschaftliches. B. Neumann[8]) zeigt an der Hand der für das Jahr 1906 bekannt gewordenen Produktionszahlen die wirtschaftliche Bedeutung der Metallindustrie. Die Metallgewinnung der Welt und die so erzeugten Werte geben folgendes Bild:

---

[1]) Dunot et Pinat, Paris. — [2]) Krayn, Berlin. — [3]) Bagel, Düsseldorf. — [4]) Knapp, Halle. — [5]) Hill Publishing Co., New York. — [6]) Ibid. — [7]) Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig. — [8]) Stahl und Eisen 1907, S. 1542.



Roheisen	60438471	Tonnen	3928,5	Mill. Mark
Blei	996300	"	352,6	" "
Kupfer	732500	"	1306,0	" "
Zink	702000	"	387,7	" "
Zinn	98500	"	363,0	" "
Nickel	14300	"	54,4	" "
Aluminium	14500	"	50,8	" "
Silber	5427	"	444,9	" "
Quecksilber	3000	"	12,8	" "
Gold	600	"	1610,4	" "
Platin	6	"	24,0	" "
			8535,1	Mill. Mark

Die Metallindustrie erzeugt also Werte von etwa $8^1/_2$ Milliarden Mark. Rechnet man bei Eisen nicht den Rohmetallwert, sondern wie bei den anderen Metallen das raffinierte Produkt, so kommt man auf $10^1/_2$ Milliarden Mark. Die wichtigste Metallindustrie ist die des Eisens. Größere Werte bringt nur noch der Kohlenbergbau hervor: 1906 8,5 Milliarden Mark. „Kohle und Eisen beherrschen die Welt!"

Eisenhüttenwesen.

Allgemeines. Von einem internationalen Verbande sowohl, wie von Wissenschaftern und Technikern sind Vorschläge zur einheitlichen Benennung von Eisen und Stahl gemacht worden. Es handelt sich nämlich einerseits darum, unzweifelhafte Benennungen der verschiedenen Produkte für den Handelsverkehr mit dem Auslande festzulegen[1]), andererseits um eine zweckentsprechende Einteilung und Namengebung[2]). Eine allgemeine Einigung ist noch nicht erfolgt.

Geschichtliches. Von allgemeinem Interesse ist zunächst ein längerer Aufsatz von Freise[3]) über das Eisenhüttenwesen im Altertum, in welchem namentlich die Eisenhüttentechnik (Rohmaterial, Schmelzstätten, Gebläse, Prozesse und Erzeugnisse) an Beispielen erläutert wird. Einen weiteren Beitrag zur Urgeschichte des Eisens in Europa liefert Zemek[4]). Müller[5]) bespricht die Eisengewinnung in Innerösterreich, Freise die in Dacien und Mösien[6]), Teglas das Erzschmelzen auf der Schwä-

[1]) Wedding, Stahl und Eisen 1907, S. 775; Howe und Sauveur, Metallurgie 1907, S. 443; J. v. Ehrenwerth, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1907, S. 533. — [2]) O. Thallner, Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 1907, S. 85, 106 u. 120; Schuchardt, Metallindustrie-Ztg. 1907, S. 290. — [3]) Stahl und Eisen 1907, S. 1615, 1655, 1692. — [4]) Gießerei-Ztg. 1907, S. 210 u. 244. — [5]) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1907, S. 53 u. 68. — [6]) Erzbergbau 1907, S. 20 u. 93.

bischen Alb[1]). Andere Veröffentlichungen betreffen die Eisengewinnung im Fichtelgebirge[2]), in der Eifel[3]), im Harz[4]), an der Dill[5]).

Wirtschaftliches. Falkmann[5]) bespricht eingehend die wirtschaftlichen Faktoren der Eisenindustrie in den Vereinigten Staaten, Kestranek[6]) betrachtet die Eisenindustrie Österreichs während der letzten 25 Jahre. Kürzere Mitteilungen betreffen die Eisenindustrie Italiens, Englands, Indiens, Portugals, Irlands[7]) und Rußlands[8]).

Statistisches. Von der Weltproduktion an Eisen im Jahre 1907 ist bisher noch wenig bekannt, nachstehend folgen einige Zahlen im Vergleich mit 1906:

	1906	1907	
Vereinigte Staaten . . .	25712106	26193862	Tonnen
Deutschland	12473067	13045760	„
Großbritannien	10311778	10555654	„
Frankreich	2479740	3588949	„
Belgien	1431000	1427640	„
Kanada	550628	590444	„

Ein Vergleich dieser Zahlen zeigt, daß die Weltproduktion im abgelaufenen Jahre wieder etwas gestiegen ist, trotz der ungünstigen Verhältnisse der letzten Monate. Bei uns war die Erzeugung das ganze Jahr ganz gleichmäßig, während in Amerika die beiden letzten Monate einen erschreckenden Abfall zeigten.

An der deutschen Eisenerzeugung ist Rheinland-Westfalen mit 41,7 Proz., Lothringen-Luxemburg mit 30,6 Proz. beteiligt, dann folgen Saar mit 7,3 Proz. und Schlesien mit 7,2 Proz. Die Hauptmenge des erzeugten Roheisens ist Thomaseisen, 65,1 Proz., die nächst größte Menge ist Gießereiroheisen, 17,3 Proz. Die Steinkohlenförderung in Deutschland betrug 143222886 Tonnen, die Braunkohlenförderung 62319802 Tonnen.

Eisenerze.

Die deutsche Erzeugung von Eisenerz betrug 1907 27697127 Tonnen; außerdem wurden 8476076 Tonnen Eisenerz importiert, denen ein Export von 3904399 Tonnen gegenübersteht. 1906 wurden im ganzen 26,7 Mill. Tonnen Eisenerz gefördert, dazu lieferte Lothringen 13,9 Mill. Tonnen, Luxemburg 7,2 Mill. Tonnen[9])

[1]) Stahl und Eisen 1907, S. 440. — [2]) Erzbergbau 1907, S. 311. — [3]) Zeitschr. d. Ver. D. Ing. 1907, S. 1895. — [4]) Stahl u. Eisen 1907, S. 1412. — [5]) Ibid., S. 1341. — [6]) Ibid., S. 1405. — [7]) Ibid., S. 13, 816, 959, 1173, 1709. — [8]) Eng. and Min. Journ. 84, 159 (1907). — [9]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 4, 166 (1907).

und das Siegerland[1]) 2,2 Mill. Tonnen. Eine Betrachtung über die Eisenerzversorgung Deutschlands in den letzten 10 Jahren[2]) zeigt, daß in dem letzten Jahrzehnt der deutsche Eisenerzverbrauch um 100 Proz. gestiegen ist (1906 über 30 Mill. Tonnen) und bei einer ähnlichen weiteren Steigerung der Roheisenerzeugung bei uns der Erzmangel bald empfindlich fühlbar werden muß. — Die Vereinigten Staaten verbrauchten 1906 50 Mill. Tonnen Eisenerz, wovon 48,5 Mill. Tonnen eigene Förderung war[3]); dagegen wird die Förderung im Jahre 1907 auf 52—54 Mill. Tonnen geschätzt. Die Verschiffungen vom Oberen See betrugen 1907 42,9 Mill. Tonnen, wozu das Mesabigebiet allein fast 28 Mill. Tonnen beisteuerte[4]), also mehr als ganz Deutschland fördert. — Bennett Brought betrachtet die Erzvorräte der Welt[5]), die er auf 10000 Mill. Tonnen schätzt (Amerika 1100, Deutschland 2200, England 1000, Schweden 1200 Mill. Tonnen). Auf die zahlreichen Beschreibungen der verschiedenen Erzvorkommen kann nicht eingegangen werden. Dagegen soll auf eine Veröffentlichung von O. Vogel[6]) über Gediegenes Eisen wenigstens hingewiesen werden.

Für die Bewertung der Eisenerze haben List und Rosambert Formeln aufgestellt, die jedoch versagen; Osann berechnet die Selbstkosten für das aus dem Erz herzustellende Roheisen auf Grund der Möllerberechnung und Wärmebilanz, eine Methode, die zwar genauer ist, aber auch noch eine Reihe unsteter Koeffizienten enthält. M. Drees[7]) verfährt nun anders, er geht von dem Möller aus, in welchen das fragliche Erz eingesetzt werden soll, oder welcher ein ähnliches Roheisen erschmolzen hat und berechnet den Brennstoffverbrauch, hierbei ist nur noch die Reduktionsziffer variabel.

Über die Magnetische Anreicherung von Eisenerzen liefert W. Petersson[8]) einen ausführlichen Artikel mit zahlreichen Stammbäumen verschiedener Anlagen in Schweden und Beschreibung und Zeichnungen der gebräuchlichsten Scheidertypen (Gröndal, Wenström, Fröding, Eriksson, Forsgren). Es sind in Schweden 21 Anlagen damit ausgerüstet, welche arme Erze mit 25—30 Proz. Eisen auf 63—68 Proz. Eisen anreichern, unter gleichzeitiger weitgehender Entfernung des Phosphors. Bennie[9]) geht näher auf die Ausbildung der magnetischen Anreicherung nach Gröndal ein, bringt Abbildungen der Anlage in Herräng und beschreibt das Gröndalsche Verfahren zur Brikettierung der aufbereiteten Erze; das Brennen der Briketts geschieht mit (Hochofen-

[1]) Stahl und Eisen 1907, S. 127. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 3, 305 (1907). — [3]) Stahl und Eisen 1908, S. 66. — [4]) Ibid., S. 410. — [5]) Iron and Steel Trades Journ. 1907, S. 136. — [6]) Chem.-Ztg. 1907, S. 1181. — [7]) Stahl und Eisen 1907, S. 330. — [8]) Eng. and Min. Journ. 83, 889, 1907. — [9]) Electrochem. Ind. 1907, S. 134.

bzw.) Generatorgas in einem Kanalofen. In Norwegen[1]) sollen einige große Anlagen dieser Art in Betrieb kommen, in Süd-Varanger eine Anlage zur Herstellung von 600000 Tonnen Briketts, in Salangen bei Narvik für 300000 Tonnen jährlich, die dann größtenteils nach Deutschland gehen werden.

Roheisenerzeugung.

Wenn auch hier auf die Beschreibung verschiedener Werksanlagen nicht eingegangen werden kann, so soll doch wenigstens auf einige ganz moderne Anlagen verwiesen werden: Krupps Friedrich-Alfred-Hütte zu Rheinhausen[2]), neuere Österreichische Werke (Naske[3]), und Moderner amerikanischer Hochofen (Stoughton[4]).

Über die Holzkohlen-Hochofenindustrie des Ural macht Simmersbach[5]) eingehende Mitteilung, wobei er die verschiedenen Anlagen, Ofenprofile, Erze, Eisen usw. bespricht. Die Gesamthöhe der Öfen beträgt nur 11—17 m, die Produktion 18—41 Tonnen täglich, bei einem Holzkohlenverbrauch von 80—85 Proz. Die Holzkohlen-Roheisenerzeugung in den Vereinigten Staaten behandelt O. Falkmann[6]).

Gegen die Verhüttung titanhaltiger Erze bestand bei den Hüttenleuten lange Zeit ein Vorurteil, weil man glaubte, die Titansäure verursache allerlei Störungen, zähe Schlacken usw. Rossi hatte diese Befürchtungen durch Versuchsschmelzen bereits zerstört, jetzt haben Cox und Lennox[7]) Schlacken verschiedener Art mit Titansäuregehalten bis 14 Proz. hergestellt und gezeigt, daß alle zwischen 1260 und 1350°, die meisten sogar zwischen 1290 und 1310° schmelzen, daß also Titanschlacken keine besonderen Hindernisse im Hochofenbetriebe bilden. — In Karlsvik bei Lulea ist jetzt ein Ofen im Betrieb, welcher ganz mit Erzbriketts betrieben wird[8]). — Otto[9]) macht Vorschläge zur Verhüttung von Kiesabbränden in seinem Druckofen. — Bei zunehmender Verhüttung von Feinerzen mehrt sich die Gefahr des Hängens im Hochofen und damit der Explosionen, wodurch große Mengen der Beschickung ausgeworfen und der Gichtverschluß beschädigt wird. Kennedy[10]) hat auf den Iroquois-Eisenwerken einen Hochofen mit einem sehr stark konstruierten Blechmantel und Gichtverschluß

---

[1]) Eng. and Min. Journ. 83, 1206 (1907). — [2]) Stahl und Eisen 1907, S. 1445. — [3]) Ibid., S. 1645, 1687, 1729. — [4]) Eng. and Min. Journ. 84, 145 (1907). — [5]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 3, 227 (1907). — [6]) Bih. Jernkont. Annal. 1907, Heft 3, S. 159. — [7]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 3, 236 (1907). — [8]) Affärds världen 1907, S. 617. — [9]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 3, 295, (1907). — [10]) Iron Age 28, II, 1907.

versehen, der tatsächlich auch den schwersten Gichtenstürzen widerstanden hat.

Durch W. Lürmann und später Osann ist schon mehrfach darauf hingewiesen worden, daß die Zerstörung der Hochofensteine im oberen Teile auf eine Kohlenstoffausscheidung aus dem Kohlenoxyd der Gichtgase, $2\,CO = C + CO_2$, zurückzuführen ist. Osann ist es jetzt gelungen[1]), durch einen Laboratoriumsversuch den experimentellen Beweis hierfür zu erbringen. Hochtonerdehaltige Glenboigsteine mit 4,73 Proz. Eisen zeigten bei 450—500° nach sieben Stunden die ersten Risse und waren nach 72 Stunden vollständig zerstört; die Kohlenstoffablagerung findet auch im Innern des Steines statt und zersprengt den Stein. — Verhüttet man zinkhaltige Eisenerze, so findet in der Schmelzzone ebenfalls die Reduktion des Zinks statt, Zink steigt als Dampf auf, oxydiert sich in kälteren Schichten, $Zn + CO_2 = ZnO + CO$, und Zinkoxyd setzt sich als Ofenbruch an oder geht in die Staubkanäle, ein Teil tritt auch in die Schlacke und das Mauerwerk (Porter[2]). Br. Stoughton[3]) verbreitet sich in mehreren Artikeln über die Chemie des Eisenhochofens, die Operationen am Ofen und die Berechnung der Hochofenbeschickung mit Hinsicht auf bestimmte zu erzielende Produkte.

Ein wirtschaftlich sehr wichtiger Faktor im Hochofenbetriebe ist neuerdings die Ausnutzung der Hochofengichtgase geworden. Eine Reihe Abhandlungen betreffen deshalb diesen Gegenstand. v. Ehrenwerth macht einen Vorschlag zur Bestimmung der Gichtgasmenge und deren Wärmeeffekt bei Eisenhochöfen[4]), wobei er die Gichtgasmenge aus dem Gesamtkohlenstoff der Beschickung (minus dem C im Roheisen und Gichtstaub), unter Zugrundelegung der Zusammensetzung der Gichtgase, berechnet. Da die Gichtgase in ihrer Zusammensetzung bzw. ihrem Brennwerte stark schwanken, so schlägt Schmidhammer[5]) vor, dieselben zu regenerieren, indem man sie durch eine Säule erhitzten Brennstoffs drückt, wobei die fehlenden Wärmemengen durch Verbrennung eines Teiles desselben mit Linde-Sauerstoff den Gasen wieder zugeführt werden soll. Greiner[6]) bespricht die wirtschaftliche Erzeugung motorischer Kraft auf Hüttenwerken bei Verwendung von Koksofen- und Hochofengasen, Sellge[7]) die Schwierigkeiten im Betriebe der Gasmaschinen, und Langer[8]) die modernen Gasmaschinenzentralen.

Betreffs der Hochofenschlacken hat Simonis[9]) eine Be-

---

[1]) Stahl und Eisen 1907, S. 1626. — [2]) Trans. Amer. Inst. of Min. Eng. 1907, S. 739. — [3]) Eng. and Min. Journ. 84, 206, 307, 347 (1907). — [4]) Stahl und Eisen 1907, S. 1293; Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1907, S. 545. — [5]) Stahl und Eisen 1907, S. 558. — [6]) Rev. univ. d. Mines 1907, April, S. 33. — [7]) Stahl und Eisen 1907, S. 222. — [8]) Ibid., S. 1190. — [9]) Ibid., S. 739.

stimmung der Schmelzpunkte von Hochofenschlacken vorgenommen, welche zeigt, daß Schlacken von Thomas-, Gießerei-, Hämatiteisen bei 1335—1465° schmelzen, nur Ferromanganschlacke schmilzt leichter, bei 1245°. Über das Chemisch-physikalische Verhalten der hochbasischen Hochofenschlacken und Zemente liegt eine Arbeit von Zulkowsky[1]) vor. Zur Herstellung von Eisenportlandzement aus Hochofenschlacke sind verschiedene Verfahren in Aufnahme gekommen: Canaris granuliert die Schlacke mit Kalkmilch statt mit Wasser, Colloseus spritzt Lösungen von Calcium, Aluminium oder Magnesium auf die heißflüssige Schlacke, wobei Müller gefunden hat, daß ein Erfolg nur bei ganz bestimmtem Verhältnis von Kieselsäure zu Tonerde (1:1,8) zu erzielen ist. Grau behandelt die heißflüssige Schlacke mit überhitztem trockenen Dampf[2]). Thom will Kunststeine aus Hochofenschlacke dadurch herstellen, daß Hochofenschlacke mit Kalk angerührt und in Metallformen unter Druck entwässert wird und daß die Steine dann im Vakuum, später in einer Kohlensäureatmosphäre zwecks Abbindung behandelt werden[3]).

Gießerei.

Eine sehr wertvolle Arbeit über die Metallurgie des Gußeisens hat Thomas West veröffentlicht, deren Hauptresultate Osann deutschen Lesern zugänglich gemacht hat[4]). Es sind behandelt der Einfluß chemischer Körper auf das Gußeisen, Schmelzpunkte, Vergleichsschmelzen, Abbrand, Schwindung, Gußeisenprüfung. Einen neuen Schwindungsmesser hat Keep konstruiert, mit dem er festgestellt hat, daß beim Erstarren gegossener Stäbe ein mehrmaliger Wechsel von Schwindung und Ausdehnung eintritt[5]). Das Schwinden des Gußeisens behandelt auch A. Messerschmidt[6]). Hiorns[7]) hat den Einfluß bestimmter Elementegruppen auf das Gußeisen untersucht (Mn + Si, Mn + P, Mn + S, Si + S, P + Si, P + S). Webb konnte durch Nickelzusatz (0,6 bis 6,6 Proz. Ni) keinen wesentlichen Einfluß auf die Festigkeit feststellen[8]). Auch Ferrolegierungen finden jetzt in der Gießerei Verwendung; ihre Anwendung und Wirkungen für Spezialzwecke erläutert Houghton[9]). Unter dem Titel: Chemie in der Eisengießerei zeigt Orthey[10]), wie notwendig in der Praxis die chemische Untersuchung des angelieferten Rohmaterials ist, da ein-

---

[1]) Stahl und Eisen 1907, S. 1062 u. 1098. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 4, 17 (1907). — [3]) Stahl und Eisen 1907, S. 111. — [4]) Ibid., S. 596, 628, 649. — [5]) Ibid., S. 1842. — [6]) Zeitschr. f. Werkzeugmasch. 1907, S. 135. — [7]) Foundry Trade Journ. 1907, II; Stahl und Eisen 1907, S. 626. — [8]) Iron and Coal Trades Rev. 75, 132 (1907). — [9]) Ironmonger 1907, Aug., S. 208; Stahl und Eisen 1907, S. 1269. — [10]) Metallurgie 1907, S. 78.

zelne Abstiche usw. schon ganz ungleiche Qualitäten ergeben, die dann natürlich auch Ungleichheiten in den Güssen veranlassen. Derselbe Verfasser verbreitet sich dann noch über die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Festigkeit des Gußeisens[1]).

Moldenke[2]) hat den Vorschlag gemacht, den elektrischen Ofen ev. auch für Gießereizwecke nutzbar zu machen.

Flußeisenerzeugung.

Eine genaue Übersicht der im Jahre 1907 erzeugten verschiedenen Arten Flußeisen in den einzelnen Ländern fehlt noch. Für 1906 ergibt sich folgende Tabelle:

	sauer	basisch	Summe
Vereinigte Staaten . . .	13715366	9649385	23364751
Deutschland	715952	10419133	11185085
England	4760813	1804857	6565660

Diese drei Länder zusammen erzeugen vier Fünftel der Weltproduktion an Stahl. Der Beitrag an saurem und basischem Stahl ist in den drei Ländern ganz verschieden, ihre Summe ergibt aber 46,7 Proz. sauren, 53,3 Proz. basischen Stahl. Seit 1902 hat die Gesamtstahlproduktion um rund 50 Proz. zugenommen, die Erzeugung an saurem Stahl aber nur um 30 Proz., die an basischem um 70 Proz. Andererseits findet aber auch eine fortwährende Verschiebung in der Benutzung der Apparate statt und man kann jetzt schon behaupten, daß der Bessemerprozeß den Höhepunkt seiner Entwickelung überschritten hat.

Theod. Naske befaßt sich in einem längeren Aufsatze mit der Metallurgie des Martinprozesses[3]), er hat durch zahlreiche Versuche das Verhalten der einzelnen Fremdkörper der Charge unter verschiedenen Bedingungen studiert, er zeigt, wie Mangan sowohl als Reduktionsmittel als auch als Sauerstoffüberträger wirken kann. Beim Erzfrischen verbrennt der Kohlenstoff im allgemeinen erst dann, wenn das Silicium bis auf einen Rest verbrannt ist. Die Oxydation des Kohlenstoffs verläuft um so günstiger, je geringer die Möglichkeit der Rückbildung des Siliciums aus der Schlacke ist. Diese Rückbildung wird mit zunehmender Basizität der Schlacke kleiner; darauf beruht der Vorsprung des basischen Martinprozesses. Auch das Verhalten des Phosphors ist einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Hierbei sei auch auf die metallurgischen Berechnungen von Richards[4]) hingewiesen, welche auch den Martin- und Bessemerprozeß behandeln.

---

[1]) Metallurgie 1907, S. 196. — [2]) Electroch. Ind. 1907, S. 39, 42, 75, 207. — [3]) Stahl und Eisen 1907, S. 157, 191, 229, 265. — [4]) Electroch. Ind. 1907, S. 11, 44, 79.

In der amerikanischen Literatur finden sich einige Vorschläge für neue Stahlprozesse. Der Compound Steel von B. Egermann[1]) kommt genau auf den von Goldstein (Monterey, Mex.) gemachten Vorschlag heraus und der Lash-Prozeß[2]) ist eine Kombination von Rohschmelzen im elektrischen Ofen und Fertigmachen im Martinofen. Der Heskett-Moore-Prozeß[3]) ist ebenfalls ein Vorschlag zur direkten Stahlerzeugung aus Erz.

Auf den Bolkow-Vaughan-Werken wird ein Verfahren von Massenez[4]) ausgeführt, um aus hochsiliciertem, phosphorhaltigem Roheisen Stahl nach dem Thomasprozeß zu erzeugen, welches sehr gute Resultate liefert. Auf denselben Werken wird auch nach einem anderen von Massenez[5]) entwickelten Verfahren Stahl aus einem chrom-, nickel- und kobalthaltigen Roheisen hergestellt, welches 15 Proz. Nickel, 0,25 Proz. Kobalt und 0,30 Proc. Chrom enthält. Das Verblasen im Thomas- und Bessemerkonverter gelang nicht. Die Verarbeitung ist eine Modifikation des Martinverfahrens.

Zur Vermeidung des Lunkerns beim Gießen von Stahlblöcken schlägt Geilenkirchen vor, Kokillen zu benutzen, die oben weiter sind wie unten, der Erfolg war aber nicht günstig[6]).

Obholzer[7]) benutzt Lunkerthermit zum Warmhalten der Köpfe, trotzdem ist für eine Absonderung der verunreinigenden Elemente die Verwendung von Gießformen mit Gießkopf nötig. Über die Seigerungserscheinungen in Stahlblöcken sprach auch Stead[8]).

In betreff der Korrosion des Stahls hat Fraser[9]) einige Versuche angestellt, welche zeigen, daß die ältere Annahme, daß saurer Stahl dem Angriffe verschiedener Reagentien besser widerstehe wie basischer, falsch ist.

Einen interessanten Vergleich zwischen Stahl und Meteoreisen stellt Berwerth[10]) an.

Erzeugung von Roheisen und Stahl im elektrischen Ofen.

Über die für Roheisenerzeugung oder Eisenraffination vorgeschlagenen und in Betrieb befindlichen Öfen und Verfahren sind eine große Menge Veröffentlichungen erschienen. Die Möglichkeit der Herstellung von Roheisen ist im dauernden Betriebe eigentlich bis jetzt nur von Héroult bei seinen Versuchen in Kanada gezeigt und bewiesen worden. Es gelang ihm, aus schwefel- bzw. phosphorhaltigen Eisenerzen mit Holzkohle ganz brauchbares Roh-

---

[1]) Electroch. Ind. 1907, S. 123. — [2]) Ibid., S. 344, 455. — [3]) Iron Trade Rev. 41, 67 (1907). — [4]) Stahl und Eisen 1907, S. 789; Metallurgie 1907, S. 345. — [5]) Stahl und Eisen 1907, S. 790; Metallurgie 1907, S. 341. — [6]) Stahl und Eisen 1907, S. 99. — [7]) Ibid., S. 1117 u. 1155. — [8]) Metallurgie 1907, S. 65. — [9]) Iron Age 1907, Nr. 10, S. 1196. — [10]) Metallurgie 1907, S. 723.



eisen herzustellen[1]). Daraufhin ist in Welland (Ontario) eine größere Anlage mit einer Produktion von 35 Tonnen in Bau gekommen[2]) und ebenso ist in Kalifornien eine solche Anlage mit 20—25 Tonnen täglicher Leistung[3]) in Héroult-on-the-Pitt (Shasla County) kürzlich in Betrieb gesetzt worden. Der Versuch Hiorns, Titaneisenerze mit Graphit zu reduzieren[4]), und die Schmelzungen von Greene und Mac Gregor mit Titanerzen[5]) sind Laboratoriumsexperimente.

Über die Erfolge des Héroultschen Kippofens auf dem Stahlwerke von R. Lindenberg in Remscheid zur Erzeugung von Spezialstahl hat Eichhoff[6]) ausführlich berichtet. Der Ofen ist seit März 1906 in Betrieb und hat im Juni 1907 bereits die 2000ste Charge auf dem Herde erschmolzen[7]). Über die praktische Durchbildung des Kjellinofens in Völklingen und die damit erzielten Ergebnisse berichtete Röchling[8]), weitere Einzelheiten über diesen 24 Tonnen-Ofen brachte die Electroch. Ind.[9]), die auch die Abbildung eines kleinen Kjellin-Laboratoriumofens zeigte[10]). Genau dasselbe Induktionsprinzip wie beim Kjellinofen findet sich beim Colbyofen. Ein kleiner Ofen dieser Art wurde bei dem Philadelphia-Meeting der Electroch. Society vorgeführt[11]).

Aus dem Kjellinofen hat sich in Völklingen der Röchling-Rodenhauser-Ofen entwickelt, den Wedding beschreibt[12]); er hat zwei Schmelzrinnen, die in der Mitte zu einem herdartigen Bade zusammenfließen, er faßt 3—$3^1/_2$ Tonnen. Über die Entschwefelung in derartigen Induktionsöfen stellt Schmid Betrachtungen an[13]). Weitere Abänderungsvorschläge des Kjellin-Induktionsofens haben Grönwall, Lindblad und Stålhane gemacht[14]).

Vergleichende Studien an verschiedenen Öfen stellte Saconey[15]) an. Er gibt unbedingt dem Girodofen den Vorzug. (Die kleinen Widerstandstiegel Girods kommen für die Stahlerzeugung nicht in Betracht.) Eine Ergänzung zu der Beschreibung des Girodofens gibt Hutton[16]). Den Stassanoofen in Turin hält Saconey für weniger empfehlenswert. Stassano beschreibt denselben nochmals selbst[17]).

Es sind nach einer Aufstellung Engelhardts[18]) bis jetzt folgende Systeme elektrischer Öfen in Betrieb oder Bau: 14 Kjellin,

---

[1]) Stahl und Eisen 1907, S. 1256. — [2]) Eng. and Min. Journ. **83**, 1014 (1907). — [3]) Iron Trades Rev. 1907, S. 318; Stahl und Eisen 1907, S. 1333. — [4]) Tekn. Ugeblad 1907, S. 92. — [5]) Electroch. and Met. Ind. 1907, S. 367. — [6]) Stahl und Eisen 1907, S. 41. — [7]) Ibid., S. 1077. — [8]) Ibid., S. 81. — [9]) Electroch. Ind. 1907, S. 173. — [10]) Ibid., S. 151. — [11]) Ibid., S. 232. — [12]) Stahl und Eisen 1907, S. 1605. — [13]) Ibid., S. 1613. — [14]) Ibid., S. 1260. — [15]) Ibid., S. 955. — [16]) Electroch. Ind. 1907, S. 9. — [17]) Eng. and Min. Journ. **83**, 1135 (1907). — [18]) Stahl und Eisen 1907, S. 807.

2 Gin, 1 Schneider, 2 Frick, 1 Wallin, 1 Colby, 10 Héroult, 2 Keller, 1 Girod, 3 Stassano. Von demselben Verfasser stammt eine interessante Übersicht über alle Systeme von Induktionsöfen, auf die hier nur verwiesen werden kann[1]).

Einige neuere Vorschläge für Ofensysteme stammen von Birkeland, der Soc. de Métallurgie Electro-Thermique[2]) und von Ischewsky[3]).

Eine für Elektrometallurgen sehr lesenswerte Studie über die qualitative Arbeit in der Stahlerzeugung bei elektrischem Schmelzverfahren bietet O. Thallner[4]).

Wissenschaftliche Untersuchungen.

Eine äußerst sorgfältige und in ihren Resultaten praktisch sehr wichtige Untersuchung hat Oberhoffer[5]) über die spezifische Wärme des Eisens angestellt und dieselbe bis 1500° verfolgt. Sie steigt (250° 0,1221) bis 650° 0,1463 langsam an, macht dann bis etwa 1000° eine stärkere Krümmung und beträgt von da ab bis 1500° fast gleichmäßig 0,1667. Richards hat die Zahlen bis 2000° weiter berechnet[6]).

Von metallographischen Studien sind folgende zu nennen: Sauveur beleuchtet die Struktur von Schweißeisen[7]); Heyn und Bauer bringen Beiträge zur Metallographie des Roheisens[8]), sie teilen Versuche über den Verlauf der Graphitbildung mit und besprechen die in der Literatur vertretenen Anschauungen über die Erstarrungserscheinungen bei weißem und grauem Roheisen. Auch Goerens[9]) bespricht den augenblicklichen Stand unserer Kenntnisse der Erstarrungs- und Erkaltungsvorgänge bei Eisenkohlenstofflegierungen. Goerens und Stadler[10]) studieren den Einfluß des Chroms auf die Lösungsfähigkeit des Eisens für Kohlenstoff und die Graphitbildung, Wüst und Petersen[11]) den Einfluß des Siliciums auf das System Eisen-Kohlenstoff. Einen weiteren Beitrag zur Theorie der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen liefern Wedding und Cremer[12]) durch ihre chemischen und metallographischen Untersuchungen des Hartgusses. Über die Gefügebestandteile des gehärteten Stahls bringen Longmuir[13]) und Breuil[14]) Mit-

[1]) Elektrot. Zeitschr. 1907, S. 1051, 1084, 1104, 1124. — [2]) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1907, S. 515. — [3]) Electroch. Ind. 1907, S. 141. — [4]) Stahl und Eisen 1907, S. 1677 u. 1721. — [5]) Metallurgie 1907, S. 427, 447, 486. — [6]) Electroch. Ind. 1907, S. 366. — [7]) Ibid., S. 119. — [8]) Stahl und Eisen 1907, S. 1565 u. 1621. — [9]) Ibid., S. 1093; Metallurgie 1907, S. 137 u. 173. — [10]) Metallurgie 1907, S. 18. — [11]) Ibid., S. 811; Stahl und Eisen 1907, S. 482. — [12]) Stahl und Eisen 1907, S. 833 u. 866. — [13]) Iron and Steel Inst.; Stahl und Eisen 1907, S. 1506. — [14]) Bull. Soc. Ind. minér. 1907, 3 H.

teilungen, über den Zusammenhang zwischen Bruchaussehen und Kleingefüge von Stahlproben Bannister[1]). Charpy hat den Einfluß der Wärme auf die Sprödigkeit der Metalle[2]) untersucht, die Festigkeitseigenschaften der Metalle in Wärme und Kälte behandelt auch Baumann in seiner Habilitationsschrift[3]).

Eine sehr lebhafte Diskussion hat über die Theorie des Rostens des Eisens stattgefunden, woran sich Cushman[4]), Calvert, Whitney[5]), Walker, Cederholm, Beut[6]), Dario[7]), Knudson[8]) beteiligten.

Über die Passivierung und Aktivierung des Eisens gibt Heathcote[9]) eine umfassende Übersicht. Schenk, Semiller und Falcke haben experimentelle Studien über die Reduktion und die Carbidbildung beim Eisen angestellt[10]).

Den Einfluß des Stickstoffs auf Stahl und Eisen studiert Braune[11]), den des Vanadiums Helouis[12]) und Clarage[13]), den des Titans Slocun[14]).

Schmelzdiagramme von Eisen mit Blei, Wismut, Thallium, Cadmium und Platin sind von Tammann und Isaac[15]), mit Chrom von Tammann und Treitschke[16]), mit Molybdän von Tammann und Lautsch[17]), mit Zink von Vegesack[18]) und Wologdine[19]), mit Schwefel von Tammann und Treitschke[20]), mit Arsen von Friedrich[21]), mit Wolfram von Harkort[22]) ausgearbeitet worden.

Metallhüttenwesen.

Geschichtliches. Makowsky berichtet über ein prähistorisches Kupferbergwerk am Mitterberge bei Bischofshofen in Salzburg[23]), welches jedenfalls von Kelten im 1. Jahrtausend v. Chr. betrieben wurde. Beiträge zur Geschichte des Berg- und Hüttenbetriebes im Unterharz, speziell des Rammelsberger Bergbaues liefert Wilczek[24]).

Wirtschaftliches. O. Simmersbach[25]) hat eine übersichtliche Zusammenstellung über Deutschlands Außenhandel in

---

[1]) Stahl und Eisen 1907, S. 88. — [2]) Compt. rend. d. Soc. Ing. Civils 1906, p. 562. — [3]) Stuttgart. — [4]) Iron Age 8, VIII, (1907); Stahl und Eisen 1907, S. 1583. — [5]) Electroch. Ind. 1907, S. 343. — [6]) Metallurgie 1907, S. 31. — [7]) Ibid., S. 532. — [8]) Ibid., S. 566. — [9]) Journ. Soc. Ind. 26, 899 (1907). — [10]) Ber. 1907, S. 1704. — [11]) Jernkontorets Annaler 7, 763 (1906). — [12]) Metallurgie 1908, S. 30. — [13]) Eng. Rev. 1907, S. 405, Dez. — [14]) Metallurgie 1907, S. 107. — [15]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 55, 58, 63 (1907). — [16]) Ibid., S. 409. — [17]) Ibid., S. 386. — [18]) Ibid. 52, 30. — [19]) Rev. d. Metallurgie 1907, S. 71; Metallurgie 1907, S. 59. — [20]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 320 (1907). — [21]) Metallurgie 1907, S. 129. — [22]) Ibid., S. 617. — [23]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 4, 19 (1907). — [24]) Ibid. 3, 263 (1907). — [25]) Ibid. 4, 65 (1907).

Bergwerks- und Hüttenprodukten veröffentlicht, welche die Jahre 1902—1906 umfaßt.

Wissenschaftliches. Von wissenschaftlichen Untersuchungen allgemeineren Inhalts sei hier nur auf folgende verwiesen. Schenck[1]) stellt in einem interessanten Aufsatze die neueren Anschauungen über die Ursachen der besonderen Eigenschaften der Metalle zusammen. W. Gürtler[2]) hat versucht, einen Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Konstitution der Legierungen zu finden. Von allgemeinem Interesse ist ferner eine Untersuchung W. Campbells[3]) über das Gefüge der Metalle, deren Veränderungen durch Bearbeitung und Wärmebehandlung. Guillet[4]) sucht einen Zusammenhang zwischen dem Zustandsdiagramm und der Hämmerbarkeit binärer Legierungen. Schütz[5]) hat sich der dankenswerten Aufgabe unterzogen, die alte Fournetsche Reihe, d. h. die Affinität des Schwefels zu einer Reihe von Metallen einer Nachprüfung zu unterziehen. W. Stahl[6]) hat die Dissoziationsspannungen bzw. Sauerstoffdrucke einiger Oxyde in den Röst- und Schmelzhitzen der Flammöfen untersucht, er findet Gleichgewicht zwischen den Dissoziationsspannungen und dem partiellen atmosphärischen Gegendruck bei folgenden absoluten Temperaturen:

$2\,Ag_2O = 2\,Ag_2 + O_2$	383°
$4\,CuO = 2\,Cu_2 + 2\,O_2$ . . .	1679
$2\,Cu_2O = 2\,Cu_2 + O_2$	1935
$2\,CuO = Cu_2 + O_2$	1775
$2\,PbO = Pb_2 + O_2$	2348
$2\,NiO = Ni_2 + O_2$	2751
$2\,ZnO = Zn_2 + O_2$	3817

Aluminium.

Die Welterzeugung betrug 1904: 9300 Tonnen, 1905: 11500 Tonnen, 1906: 14500 Tonnen, sie ist 1907 weiter gestiegen, sie beläuft sich annähernd auf 18325 Tonnen, genaue Zahlen liegen jedoch noch nicht vor. Für die Zukunft ist auch eine weitere Steigerung noch zu erwarten, da eine Reihe Werke neu gegründet, andere erweitert wurden und der Verbrauch stetig wächst.

An der Gewinnungsweise des Aluminiums hat sich nichts geändert.

Eine umfassende Untersuchung der Aluminium-Kupferlegierungen verdanken wir Carpenter und Edwards[7]). Merkwürdig ist, daß sich dabei von den vielen Legierungen nur wenige

---

[1]) Metallurgie 1907, S. 161. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 51, 397 (1907). — [3]) Metallurgie 1907, S. 801 u. 825. — [4]) Compt. rend. 144, 1273 (1907). — [5]) Metallurgie 1907, S. 659 u. 694. — [6]) Ibid., S. 682. — [7]) Engin. 83, 127 (1907); Metallurgie 1907, S. 152.

als technisch brauchbar erwiesen haben, nämlich solche mit Aluminiumgehalten bis 11 Proz. oder Kupfergehalten bis 4 Proz., die dazwischenliegenden sind unbrauchbar. Legierungen mit 90 bis 92,6 Proz. Kupfer sind in bezug auf Zugfestigkeit Stahlproben überlegen. Die Verfasser haben auch ein Schmelzdiagramm von diesen Legierungen aufgenommen[1]). L. Sempell[2]) hat gefunden, daß eine Legierung aus 91,7 Proz. Aluminium und 7,61 Proz. Kupfer sich weit besser als Lagermetall eignet wie die gebräuchliche Lagermetallegierung, bestehend aus 83,3 Proz. Zinn, 11,1 Proz. Antimon und 5,6 Proz. Kupfer. Dietz versuchte[3]) Eisenmono- und -disulfide (Pyrit) mit Aluminiumpulver zu reduzieren, aus FeS_2 konnte aber nur die Hälfte, aus FeS drei Viertel des Eisens zur Abscheidung gebracht werden, der Rest des Eisens fand sich als FeS in der Bindung $Al_2S_3 . FeS$.

Cadmium.

Die Welterzeugung von Cadmium wurde bis zum Jahre 1907 ausschließlich von Oberschlesien geliefert, dessen Produktion für 1907 zu 32000 kg angenommen wird. Seit 1907 tritt in Amerika ein neuer Konkurrent im Joplinbezirke auf, die Grasselli Chemical Co. in Cleveland, O. Über die dort produzierten Mengen ist bisher nichts bekannt.

Eine interessante Zusammenstellung über Cadmiummetall[3]), dessen Gewinnung, Verwendung (leichtschmelzige Legierungen, oder silberähnliche Mischungen), Bestimmung und Preisschwankungen stammt aus der Feder von Paul Speier.

Die Reduktionstemperatur des Cadmiumoxyds durch Kohle wurde von Doeltz und Graumann[4]) bei etwas über 600° gefunden, während dieselbe für Zinkoxyd bei etwa 950° liegt. Portevin[5]) hat ein Schmelzdiagramm von Cadmium-Wismut aufgenommen und gefunden, daß beide Metalle unbegrenzt ineinander löslich sind. Sperry[6]) hat bewiesen, daß die Befürchtung, daß die Anwesenheit von Cadmium die Eigenschaften des Messings beeinträchtige, unbegründet ist.

Arsen.

Eine Beschreibung der hüttenmännischen Gewinnung von Arsenmetall, arseniger Säure, Gelb- und Rotglas gibt Rzehulka[7]).

---

[1]) Engin. 83, 253 (1907); Metallurgie 1907, S. 250. — [2]) Metallurgie 1907, S. 670. — [3]) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1907, S. 581. — [4]) Metallurgie 1907, S. 419. — [5]) Rev. d. Metallurgie 1907, S. 389. — [6]) Metallurgie 1907, S. 498. — [7]) Berg- u. Hüttenm. Rundschau 4, 49, 72 (1907).

Auf dem Washoe-Smelter[1]) (Anaconda Copper Co.) erhält man beim Verschmelzen der Kupfererze einen arsenhaltigen Flugstaub, dieser wird in zwei Bruntonschen Röstöfen gebrannt, es entsteht ein Rohmehl mit 90 Proz. As_2O_3, welches durch Umsublimation Arsenik mit 99,8 Proz. gibt.

Antimon.

Antimon hatte 1906 eine außerordentliche Preissteigerung zu verzeichnen, im verflossenen Jahre fiel der Antimonpreis aber von Anfang an beständig herunter. Als ein sehr aussichtsreicher Antimonlieferant der Zukunft entwickelt sich Australien. In Balmain (Sydney) ist jetzt eine Hütte errichtet worden, welche seit Februar im Betriebe ist, ein Flammofen bringt monatlich 24 Tonnen Sternantimon aus[2]). In Garfield (Utah) ist es einer Hütte gelungen, aus 11proz. Erzen Konzentrate mit 65 Proz. durch Aufbereitung herzustellen. Pautrat liefert eine Beschreibung der Antimonhütte in Mayenne (Frankreich) und des dort angewandten Verfahrens zur Gewinnung von Metall und Oxyd[3]). Eine neue Methode zur Bestimmung des Antimongehaltes in Hartblei schlägt Beckmann[4]) vor, man bestimmt den Erstarrungspunkt der Legierung und liest aus einem Schmelzdiagramm den Prozentgehalt ab, bzw. man eicht gleich spezielle Thermometer.

Quecksilber.

Quecksilber hat sich merkwürdigerweise an dem allgemeinen Aufschwunge 1906 nicht beteiligt, auch für 1907 steht, soviel sich aus den jetzt bekannten Produktionszahlen ersehen läßt, wieder eine verminderte Erzeugung zu erwarten.

In Almaden geht man damit um, die alten Bustamente-Öfen durch modernere Cermak-Spirek-Öfen zu ersetzen, in Kalifornien hat Brown den dort üblichen Röstschachtofen mit schrägem Kanal für Beheizung mit flüssigen Brennstoffen konstruiert.

Wismut.

Über Wismut liegt nur eine Mitteilung von Mohn[5]) vor, welcher ein stark wismuthaltiges (14,5 Proz. Bi) mexikanisches Werkblei nach Betts elektrolysierte. Der Anodenschlamm, in Platten gegossen, gab ein Rohwismut mit 94 Proz. Bi, welches

---

[1]) Eng. and Min. Journ. 83, 707 (1907). — [2]) Ibid. 84, 1109 (1907). — [3]) Ibid. 84, 493 (1907). — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 997. — [5]) Elektrochem. Ind. 1907, S. 314.

dann in salzsaurer Lösung elektrolysiert wurde. Leider geht etwas Blei und Silber mit in den Kathodenniederschlag und das Metall scheidet sich pulvrig ab.

Zinn.

Die Zinnerzeugung der Welt betrug 1906: 101892 Tonnen, 1907: 99790 Tonnen, es hat also ein geringer Rückgang stattgefunden. Zur Welterzeugung steuerten bei: Cornwall 4400 Tonnen, Straits 55570 Tonnen, Banka und Billiton 13490 Tonnen, Australien 7330 Tonnen, Bolivia 15500 Tonnen, andere Länder 500 Tonnen. — Die außerordentlich hohen Zinnpreise sind seit Mitte des Jahres ganz bedenklich herunter gegangen.

E. Walker[1]) beschreibt in einer Reihe Artikeln die bei der Zinngewinnung in Cornwall üblichen Methoden der Erzaufbereitung und Anreicherung, und die Gewinnung des Stromzinns. In Cornwall ist zur Bestimmung des Gehaltes an Zinn im Erz noch eine Waschmethode (Vanning assay) im Gebrauch, deren Resultate man für sehr ungenau hält. Terrell[2]) hat gezeigt, daß diese im besten Falle 94—96 Proz. des durch Analyse gefundenen Wertes ergibt.

Auf dem Gebiete der Wiedergewinnung des Zinns aus Weißblechabfällen scheint langsam die Entzinnung mit Chlor das Übergewicht über die Elektrolyse zu bekommen. Steiner berichtet[3]) über eine Anlage zur Raffination von Zinn, welche nach einem Verfahren von Claus bei Liverpool arbeitete. Als Elektrolyt diente eine Schwefelnatriumlösung.

Nickel und Kobalt.

Die Hälfte der Weltproduktion an Nickel liefert bekanntlich Neukaledonien. Colvocoresses[4]) gibt eine Beschreibung des dortigen Nickelbergbaues. Ein neues, vielleicht auch für die Nickelindustrie wichtiges Vorkommen ist dasjenige von Kobalt am Temiskamingsee (Ontario). Die Lager dieser Kobalt-Nickelarsenide, die namentlich ihres hohen Silbergehaltes wegen (3,9 Proz. Ag) abgebaut werden, sind erst 1903 aufgefunden worden, der Bergbau begann erst 1906 (Miller[5]). Bis jetzt macht die Verarbeitung der Erze (4—4,8 Proz. Ag, 7—8 Proz. Co, 3—5 Proz. Ni, 31 bis 35 Proz. As) Schwierigkeiten. Howe, Campbell und Knight haben Versuche über die Röstung dieser Erze angestellt, das Aus-

---

[1]) Eng. and Min. Journ. **83**, 708, 941, 991, 1093 (1907). — [2]) Ibid. **84**, 81 (1907). — [3]) Österr. Chem.-Ztg. **10**, 207 (1907). — [4]) Eng. and Min. Journ. **84**, 582 (1907). — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 239 (1907).

treiben des Arsens gelingt aber nur sehr unvollkommen [1]). Hixon [2]) schlägt eine andere umständliche Methode der Verhüttung vor: Röstung, Verschmelzen mit Bleiglanz zur Stein- und Speisebildung, Entsilberung mit Blei.

Woltmann und Mostowitsch [3]) haben auf der schlesischen Nickelhütte Frankenstein Temperaturmessungen in den einzelnen Verhüttungsstadien angestellt. Beim Rohsteinschmelzen betrug die Temperatur in der Formebene 1494°, die des Rohsteines 1160°, die des Konzentrationssteines 1210°. Beim Verblasen im Konverter wurde eine Temperatur von 1116° gemessen.

Schmiedbares Nickel wurde zuerst 1878 von Fleitmann durch Zusatz von Magnesium erhalten. Wiggin und Johnstone [4]) haben jetzt das Magnesium durch Mangan ersetzt, ein Verfahren, was Basse und Selve bei uns längst anwenden. Nach Sperry beruht der Unterschied zwischen hartem und schmiedbarem Nickel auf dem Kohlenstoffgehalt.

Auch über die Konstitution von Nickellegierungen ist durch eine Reihe von Arbeiten Aufschluß gebracht worden. Guertler und Tammann [5]) behandeln die Konstitution von Kupfer-Nickellegierungen, Viktor Tafel [6]) Nickel und Zink, K. Friedrich Nickel und Arsen [7]), Guillet Nickel und Zinn [8]), Partevin Nickel und Blei [9]).

Zur Bestimmung des Nickels sind von Tschugaeff und Brunck [10]) das Dimethylglyoxim, von Grossmann und Schuck [11]) das Dicyandiamidin brauchbar gemacht worden.

Zink.

Die Weltproduktion an Zink betrug 1907 nach Schätzung der Metallgesellschaft 738400 Tonnen gegen 702000 Tonnen im Vorjahre; die Zunahme war prozentig viel geringer wie in früheren Jahren. Der Wert der Gesamtproduktion beläuft sich auf 353600000 ℳ. Die größten Zinkproduzenten sind Deutschland und Amerika, bisher stand Deutschland an der Spitze, es ist 1907 zum ersten Male von Amerika überholt worden. Zur Weltproduktion lieferten: Rheinland-Westfalen 70268, Schlesien 138439, Belgien 154492, Holland 14990, England 55595, Frankreich-Spanien 55733,

[1]) Trans. Amer. Inst. Min. Engin. 1907, S. 53. — [2]) Eng. and Mining Journ. 83, 426 (1907). — [3]) Metallurgie 1907, S. 799. — [4]) Ibid., S. 155 u. 538. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 52, 25 (1907). — [6]) Metallurgie 1907, S. 781. — [7]) Ibid., S. 200. — [8]) Rev. d. Métallurgie 1907, S. 535. — [9]) Rev. d. Métallurgie El. Ind. 1907, S. 423. — [10]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 834, 1844. — [11]) Chem.-Ztg. 1907, S. 535; Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 1642.

Österreich-Italien 11350, Rußland 9738, Amerika 226838, Australien 996 Tonnen.

Der Zinkmarkt ist im letzten Vierteljahr 1907 ebenfalls in eine sehr ungünstige Lage geraten.

Die Fortschritte in der Zinkindustrie sind in der Hauptsache mechanischer Natur. Von besonderer Wichtigkeit sind die Aufbereitungsprozesse zur Trennung der Blende von anderen Sulfiden und zur Anreicherung armer Zinkerze, auf die hier jedoch nicht eingegangen werden kann. Weitere Verbesserungen betreffen die Herstellung und Auskleidung der Muffeln, Mischvorrichtungen für Erz und Kohle usw.

Juretzka[1]) gibt Berechnungsbeispiele für die Gattierung von Zinkblende mit Galmei. Trego[2]) vergleicht die Leistungen rotierender Röstzylinder mit seinem Röstofen mit horizontalem tafelförmigen Drehherd.

Versuche über die Reduktion von Zinkoxyd sind von Doeltz und Graumann[3]) angestellt worden, die Reduktion mit Kohle wird oberhalb 900°, die mit Kohlenoxyd bei etwa 700° merklich. Graumann[4]) hat weiter das Verhalten von Eisenoxyden zu Zinkblende studiert. In oxydierender Atmosphäre entweicht gleichzeitig Schwefeldioxyd und Zink; in reduzierender Atmosphäre wird aus Fe_2O_3 durch Kohlenoxyd metallisches Eisen gebildet, welches zerlegend auf die Zinkblende wirkt: $ZnS + Fe = Zn + FeS$. Bei Verwendung von $ZnS + Fe_2O_3 + C$, also festem Kohlenstoff, wird zwar alle Blende zersetzt, es entweicht aber auch Schwefel, der die Zinkkondensation hindern dürfte; für praktische Zwecke müßte man Zinkblende mit fein verteiltem Eisen bei 1300° zerlegen.

Stolzenwald[5]) will das Zink, welches in armen zinkhaltigem Gute und in Muffelrückständen vorhanden ist, dadurch zugute machen, daß er das Zink in einem Flammofen als Zinkoxyd ausbrennt. Die Vorgänge in der Zinkmuffel hat Johnson[6]) unter dem Titel: Physikalische Vorgänge bei der metallurgischen Reduktion von Zinkoxyd näher beleuchtet. Beim Erhitzen von Kohle und geröstetem Erz in der Muffel geht erst Wasser, dann die Kohlenwasserstoffe heraus, dann wird Eisenoxyd zu Oxydul und Metallschwamm reduziert und bei 1022—1060° beginnt die Reduktion des Zinkoxyds. Bei zu schneller Erhitzung oder zu gasiger Kohle wird die Kondensation unmöglich. Eisensilikat und namentlich Schwefeleisen sind die Zerstörer der Schachtwand. Bestes Reduktionsmittel ist Anthracitstaub.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 750; Metallurgie 1907, S. 83. — [2]) Eng. and Mining Journ. 83, 613 (1907). — [3]) Metallurgie 1907, S. 291. — [4]) Ibid., S. 69. — [5]) Zeitschrift f. angew. Chem. 1907, S. 998. — [6]) Trans. Amer. Inst. Min. Engin. 1907, S. 757.

Eine ganze Reihe Patente bezwecken die Zinkgewinnung im elektrischen Ofen (Johnson, Snyder, Taylor, Petersson). Die bisherigen Versuche sind an der Schwierigkeit der Zinkkondensation gescheitert. Snyder hat einen 10 Tonnen-Ofen in Nelson errichtet, Resultate sind nicht bekannt geworden.

Auch in den Vereinigten Staaten ist jetzt eine Anlage für trockenes Verzinken nach Sherard eingerichtet worden. Der blanke zu verzinkende Gegenstand wird in Zinkstaub gepackt und in geschlossenem Gefäße auf 300° erhitzt.

Den Abbrand von Zinkmetall beim Zusammenschmelzen von Messinglegierungen hat Huber[1]) genau festgestellt, er beträgt 3,87 und 4,17 Proz., also rund 4 Proz. Gordon berichtet über die in Amerika übliche Fabrikation von Zinkoxyd und Zinkbleifarben[2]), Buskett über die Zusammensetzung und Untersuchung solcher Zinkbleifarben[3]).

Blei.

Die Weltproduktion an Blei war 1907 992000 Tonnen gegen 971000 Tonnen 1906[4]), die Zunahme ist also nur gering. Die Preise für Blei waren in der ersten Hälfte des Jahres sehr hoch, so daß, trotz des Abfalles in den letzten Monaten, der Jahresdurchschnitt immer noch erheblich höher ist als in früheren Jahren. Die größten Bleiproduzenten sind: Vereinigte Staaten 340700, Spanien 185800, Deutschland 140000 und Australien 9700 Tonnen. Der deutsche Verbrauch beläuft sich annähernd auf 187000 Tonnen.

Im eigentlichen Bleihüttenprozesse bestehen die in den letzten Jahren gemachten Fortschritte in der Hauptsache in der Einführung und Ausbau des Huntington-Heberlein-Prozesses, von dem bereits mehrere Abarten ebenfalls in praktischem Gebrauche sind[5]). Der ursprüngliche Huntington-Heberlein-Prozeß hat auf den Hütten der American-Smelting u. Refining-Cy. eine Umänderung erfahren, die als Topfröstung bezeichnet wird; eine andere Modifikation hat C. Robinson auf den Bingham-Junction-Werken eingeführt, wobei das Blasen in kastenförmigen Öfen vorgenommen wird.

M. Hutchings[6]) beschäftigt sich mit den Reaktionen dieses Kalkröstprozesses. Bei der einen Abart des Verfahrens, nach Carmichael-Bradford wird Gips zugeschlagen, beim ursprünglichen Huntington-Heberlein-Prozeß bildet sich Gips bei der

[1]) Metallurgie 1907, S. 567. — [2]) Eng. and Min. Journ. 83, 1033 (1907). — [3]) Ibid. 84, 760 (1907). — [4]) Schätzung der Metallgesellschaft Frankfurt. — [5]) Vgl. die Jahresberichte von 1905 u. 1906. — [6]) Eng. and Min. Journ. 83, 201 (1907).

Röstung. Hutchings legt, ebenso wie R. Austen, das Hauptgewicht auf die Zerlegung des Gipses durch vorhandene Kieselsäure oder Silikate, die Endreaktion ist immer eine vollständige Verschlackung und Bildung von Silikaten. $CaSO_4$ und PbS setzen sich so um, daß PbS oxydiert, $CaSO_4$ zu CaS reduziert wird, welches durch den Windstrom wieder oxydiert wird. Auch durch Zuschlag von Eisenerzen im Flammofen hat er die Röstung beschleunigen können.

Hofmann, Reynold und Wells[1]) haben Laboratoriumsversuche mit der Kalkröstung nach dem Savelsberg-Prozesse ausgeführt. Die beste Entschwefelung war mit einem Kalkzuschlag von etwa 20 Proz. mit niedrigem Winddruck zu erreichen. Der Blei- und Silberverlust ist gering. Packard[2]) hat diese Versuche weiter verfolgt und fand, daß bei viel Kalk und wenig Kieselsäure sich schon beim Rösten metallisches Blei ausscheidet; mit 17 Proz. Sandstein und soviel Kalk, daß sich eine Singulosilikatschlacke bildet, konnte die Bleiausscheidung unterdrückt werden. — Das Verblaseverfahren von Lotti wird von der Soc. de Bormettes mit Erfolg ausgeführt[3]).

Eine sehr brauchbare Zusammenstellung der Leistungen von Bleischachtöfen gibt Borchers[4]); Waldeck[5]) zeigt bei einem Vergleich von Rundofen und Rachette-Ofen die Überlegenheit des letzteren.

R. Schenk und W. Rassbach haben die verschiedenen Gleichgewichtssysteme beim Blei-Röstreaktionsprozeß experimentell untersucht[6]). Einem genaueren Studium hat Mostowitsch[7]) die Verbindungen zwischen Bleioxyd und Kieselsäure unterworfen, die für den Bleihüttenprozeß (beim Rösten und Verblasen) sehr wichtig sind. Beide Körper bilden bei 700—800° Silikate, welche weiteres Bleioxyd lösen und dann z. B. beim Rösten auf Herden das letztere vor Sulfatisation schützen. Friedrich hat Schmelzdiagramme von Bleiglanz-Magnetkies und Bleiglanz-Schwefelsilber aufgenommen[8]). Den Schmelzpunkt der Bleiglätte haben Doeltz und Mostowitsch[9]) zu 906° gefunden.

Eine eingehende Beschreibung des Bettsschen Bleiraffinationsverfahrens, wie es in Trail ausgeübt wird, stammt von G. Wolf[10]). Escard bespricht die Vorschläge verschiedener Verfasser der Bleielektrolyse[11]).

---

[1]) Trans. Amer. Inst. Min. Engin. 1907, S. 37. — [2]) Ibid., S. 603. — [3]) Monit. scientif. 21, 102 (1907). — [4]) Metallurgie 1907, S. 100. — [5]) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 55, 352 (1907). — [6]) Metallurgie 1907, S. 455. — [7]) Ibid., S. 647. — [8]) Ibid., S. 470. — [9]) Ibid., S. 289. — [10]) Ibid. 1908, S. 68. — [11]) L'Electricien 34, 387 (1907).

Silber.

Die Silbererzeugung der Welt ist für 1907 noch nicht bekannt, 1906 wurden 5155 Tonnen Silber erzeugt, wozu die Hauptmenge Nordamerika mit 1758 Tonnen und Mexiko mit 1718 Tonnen beitrugen. Der Silberpreis war 1906 und auch 1907 höher wie in den letzten 10 Jahren.

Das neueste Silbergebiet sind die Kobaltlagererze von Temiskaming (Ontario) (vgl. Kobalt-Nickel). Ledoux[1]) hat festgestellt, daß ein Drittel aller verschifften Erze 3—9 Proz. Silber, die reichsten Ladungen 22 Proz. Silber enthielten. Die gefundenen Silberklumpen sind $^{700-870}/_{1000}$ fein, das eigentliche Silber selbst $^{950}/_{1000}$.

Die bemerkenswerteste Erscheinung auf dem Gebiete der Metallurgie des Silbers ist die Tatsache, daß die für Golderze mit so großem Erfolge angewandte Cyanidlaugerei auch für Silbererze jetzt Anwendung findet und den alten Patioprozeß in seiner eigenen Heimat zu verdrängen beginnt. In Pachuca[2]) richten jetzt verschiedene Werke die Cyanidlaugerei ein, und zwar werden ärmere Erze und sogar Halden mit Erfolg behandelt. van Law[3]) beschreibt eine solche Anlage für Guanajuato-Erze.

Petrenko[4]) hat Legierungen des Silbers mit Blei und Zinn und mit der Eisengruppe (Fe, Ni, Co) näher untersucht.

Gold.

Die Erzeugung der Welt an Gold schätzt der amerikanische Münzdirektor ihrem Werte nach auf 1613 Mill. Mark, 1906 auf 1624 Mill. Mark, so daß im abgelaufenen Jahre ein geringer Rückgang zu verzeichnen wäre. An der Spitze marschiert, wie vor dem Kriege, Transvaal, dessen Produktion stark gestiegen ist, einen bedeutenden Rückgang zeigen die Vereinigten Staaten und Kanada.

Die im letzten Jahre erreichten Fortschritte der Goldgewinnung liegen größtenteils auf mechanischem Gebiete, nämlich Zerkleinerung, Art der Laugerei, Filtereinrichtung. Hier ist zu nennen: die weitere Einführung der Rohrmühle, die Laugerei der so erzeugten feinen Schlämme in Filterpressen, Einführung von Vakuumfiltern.

In Kalifornien wird der längere Zeit eingestellte hydraulische Abbau wieder in größerem Maßstabe aufgenommen. Auch Gold-

[1]) Eng. and Min. Journ. 83, 1111 (1907). — [2]) Ibid. 84, 160 (1907). — [3]) Ibid. 83, 649 (1907). — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 53, 200 u. 212.

bagger sind überall eifrig tätig [1]), sogar in Europa, was jedenfalls weniger bekannt ist. Raimer bespricht diese Art der Goldgewinnung in Siebenbürgen und Serbien [2]).

Sweetser teilt einige Laboratoriumsversuche über die Chloration von Golderzen mit [3]), Smith berichtet über die Cyanidlaugerei von rohen pyritischen Konzentraten [4]), Lenard die Verarbeitung eines typischen Tellurgolderzes durch Cyanidlaugerei [5]). Eine Verbesserung bei der Cyanidlaugerei am Witwatersrand führt Weston an [6]): Anstatt Luft als Oxydationsmittel zu verwenden, hat man mit Vorteil auf den Crown Reef-Goldgruben bei der Schlammlaugerei Manganhydroxyde zugesetzt.

Über die Ausführung der elektrolytischen Goldfällung aus Cyanidlösungen liegen ebenfalls einige Berichte vor. Richmond [7]) beschreibt die Anlagen der San Sebastian-Grube bei Santa Rosa (Salvador), wo komplexe kupferhaltige Erze verarbeitet werden. Man elektrolysiert wie sonst und hängt die kupferhaltigen Goldkathoden nachher als Anoden in verdünnte Schwefelsäure, um das Kupfer zu entfernen. Lay [8]) beschreibt die Anlagen der Reliance Mill in Nelson (B. C.).

Wagoner [9]) hat früher Wasser und Schlamm aus der Bucht von San Franzisko auf Gold untersucht, jetzt hat er auch einige Tiefseeproben auf Gold und Silber probiert und findet, daß der Tiefseeschlamm reicher an Gold und Silber ist.

Rose zeigt [10]), daß Gold in gewöhnlichen Öfen sich schon bei 1100° zu verflüchtigen beginnt, daher sind in allen großen Münzen Flugstaubsammelräume an die Züge angeschlossen.

Kupfer.

Die Welterzeugung an Kupfer wird 1907 auf 712800 Tonnen gegen 717800 Tonnen geschätzt. Mehr als die Hälfte (492400 Tonnen) lieferten hierzu die Verein. Staaten, Europa steuerte 142900 Tonnen bei. Der Wert des 1907 verhütteten Kupfers betrug 1247 Mill. Mark. Trotz des starken Preisabfalles in der zweiten Jahreshälfte bleibt der Jahresdurchschnittspreis nur wenig hinter dem des Vorjahres zurück.

John Morrow [11]) bringt eine Zusammenstellung der Weltkupfererzeugung seit 1879 und berechnet unter Annahme der gleichen Steigerung die Kupfererzeugung der Zukunft. Danach

---

[1]) Eng. and Min. Journ. 84, 69, 303, 509, 955 (1907). — [2]) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1907, S. 209, 221, 235, 249, 263, 275. — [3]) Trans. Amer. Inst. Min. Engin. 1907, S. 747. — [4]) Ibid., S. 1. — [5]) Metallurgie 1907, S. 506. — [6]) Eng. and Min. Journ. 84, 65 (1907). — [7]) Ibid. 83, 513 (1907). — [8]) Ibid., S. 802. — [9]) Trans. Amer. Inst. Min. Engin. 1907, S. 977. — [10]) Eng. and Min. Journ. 84, 297 (1907). — [11]) Ibid. 85, 462 (1908).

würde 1912 bereits die erste Million, 1925 bereits die zweite Million überschritten.

Von Änderungen in der Metallurgie ist zunächst die Tatsache bemerkenswert, daß in Amerika fast lauter gemischte Werke entstehen, daß Flammofenhütten Schachtöfen aufstellen und umgekehrt, ein wirkliches Ereignis ist aber die Einführung der dem Bleiprozesse entlehnten Topfröstung, welche auf den Garfieldwerken zur Entschwefelung und Sinterung halbgerösteter Pyrite ausgeführt wird. Man röstet das Erz in Mac Dougall-Öfen bis auf 12 Proz. Schwefel ab, bringt das halbgeröstete Produkt zur Befeuchtung in Wasser und entschwefelt durch Verblasen in Töpfen bis auf 3 bis 4 Proz. Das gesinterte Material ist sehr geeignet für die Verschmelzung im Hochofen. Man wird auf diese Weise auch Feinerze mit Vorteil verarbeiten können[1]). — Ein anderer Fortschritt ist die Einführung von Kohlenstaubfeuerungen für Flammöfen, die nach Sörensen nach den Erfahrungen auf den Highland Boy-Werken bei einer Ersparnis von 16—20 Proz. Kohle 30 Proz. mehr Erz durchsetzten[2]). In Cananea (Sonora) gelang die Einführung der Kohlenstaubfeuerung nicht ohne weiteres, weil die großen Aschenmengen sehr störend wirkten. — In Amerika gewinnt die Hüttenrauchfrage jetzt auch praktische Bedeutung, Lang findet aber auch kein besseres Mittel wie lange Kanalleitungen[3]). Cloud macht Mitteilungen über den Mc Murty-Rogers-Prozeß zur Entschwefelung von Kupfererzen und Steinen[4]), welcher auf den Wallaroo-Werken seit einiger Zeit ausgeführt wird; derselbe besteht ebenfalls darin, Roherze mit 20 Proz. Schwefel, oder verschiedene Kupfersteinsorten in einem Konverter oder Topfe durch Verblasen zu entschwefeln. Im Roherz sinkt der Schwefelgehalt dabei bis auf 5 Proz., die Werke entschwefeln in dieser Weise 400—500 Tonnen wöchentlich. Hinsichtlich der zukünftigen Entwickelung der Kupferverhüttung zeigt Gowland[5]) folgenden Weg als wahrscheinlich: Man wird zur Flammofenbeheizung, schließlich auch zum Generatorgas greifen, welches namentlich bei den Riesenflammofen eine gleichmäßigere Beheizung gestatten würde; auch in den Kupferhütten wird sich ein kippbarer Herdofen, ähnlich wie in Stahlwerken, entwickeln, Ansätze dazu finden sich schon auf der Tacoma-Raffinery. Das Verblasen von Roherzen zur Entschwefelung wird sich ebenfalls weiter entwickeln, woran sich die Ausnützung der Röstgase mittels des Kontaktprozesses anschließen wird. Auch das elektrische Verschmelzen von Kupfererzen wird an einzelnen Stellen sich Bahn brechen. Durch Verwendung basisch gefütterter Konverter und Zuschlag

[1]) Eng. and Min. Journ. 85, 25 (1908). — [2]) Ibid., S. 121. — [3]) Ibid. 83, 1227 (1907). — [4]) Electr. Ind. 1907, S. 277. — [5]) Ibid., S. 277.

von Kieselsäure muß sich das Verwendungsgebiet des Konverters auch noch erweitern lassen. L. S. Austin[1]) zeigt, daß die häufige Erscheinung des Oberfeuers in Kupferschachtöfen keine notwendige Folge des Betriebes selbst ist; durch sorgfältige Begichtung und namentlich durch Erwärmung des Windes läßt sich das Oberfeuer vermeiden. Borchers hat in sehr übersichtlicher Weise die Leistungen, Abmessungen usw. von Kupferschacht- und Flammöfen[2]) und von Kupferkonvertern[3]) zusammengestellt. Eine großartige moderne Konverteranlage ist auf der Washoehütte der Anacondagesellschaft in Betrieb[4]). Charles gibt ein neues Verfahren zur Auskleidung von Kupferkonvertern an[5]), das Futter wird eingestampft und die Austrocknung und Anheizung geschieht nicht mit Koks, sondern mit heißer Schlacke. Einen hydraulisch bewegten, mit allerlei Verbesserungen versehenen Konverter beschreibt Shipley[6]). Austin und Tanner[7]) haben eine bewegliche Konverterhaube konstruiert. Mansfeld hat seit August 1906 ebenfalls zwei Konverterstände; zur Kondensation der Konvertgase dienen Bleikammersysteme, in welche die Gase nach Passierung von Flugstaubkammern gedrückt werden. Man hat nun in diesen Konvertern die Versuche im großen wiederholt, welche im Aachener Laboratorium ausgeführt worden sind, und welche zeigen, daß die Kupfer- und Silberverluste ganz gering werden, wenn man nicht auf Schwarzkupfer, sondern nur bis zum Spurstein verbläst; dieser Spurstein soll dann durch Elektrolyse direkt auf Feinkupfer verarbeitet werden[8]). Über die Verwendung von Rohöl im Konverter berichtet Rountree[9]). Mathewson[10]) hat an Kupferkonvertern der Washoehütte beim Bessemern von Kupferstein die verschieden schnelle Entfernung von Eisen, Schwefel und Arsen untersucht. In der ersten Blaseperiode wird alles Arsen, 96 bis 98 Proz. des Eisens und 50—60 Proz. des Schwefels, beseitigt.

Auf dem Gebiete der Kupferelektrolyse hat sich nicht viel geändert. Christensen teilt eine Berechnung einer Anlage mit[11]), Mey beschreibt die Tacoma-Raffinerie[12]), Larison weist auf den schädlichen Einfluß von Ferrisulfat in den Bädern hin[13]), Neumann und Fenner[14]) besprechen die Untersuchungen der Kupferlaugen. Zur gleichzeitigen Erzeugung von Kupferrohren bei der elektrolytischen Abscheidung von Kupfer verwendet Cowper Coles[15]) eine außerordentlich rasche Rotation, das D. R.-P. 175470

[1]) Electr. Ind. 1907, S. 101. — [2]) Metallurgie 1907, S. 105, 108. — [3]) Ibid., S. 99. — [4]) Eng. and Min. Journ. **83**, 757 (1907); Metallurgie 1907, S. 470. — [5]) Ibid., S. 1046; ibid., S. 573. — [6]) Elektrochem. Ind. 1907, S. 474. — [7]) Metallurgie 1907, S. 853. — [8]) Ibid. 1908, S. 28. — [9]) Eng. and Min. Journ. **84**, 639 (1907). — [10]) Trans. Amer. Inst. Min. Engin. 1907, S. 7. — [11]) Eng. and Min. Journ. **83**, 127 (1907). — [12]) Electr. Rev. 1907, S. 52. — [13]) Eng. and Min. Journ. **83**, 442 (1907). — [14]) Chem.-Ztg. 1907, Nr. 69 u. 71. — [15]) Engl. Patent 13972.

eine Aufschlämmung von Kieselgur (Krause[1]), Harrison und Day pressen die Elektrolyten unter Druck gegen die Kathode[2]).

Bushell[3]) beschreibt die Fällung des Kupfers aus Grubenwässern in Butte, Buddäus[4]) beschäftigt sich mit der chlorierenden Schachtofenröstung, Hofmann[5]) mit der Schwefelsäurelaugerei.

Die Konstitution von Ferro-Cupro-Sulfiden[6]) haben Hofmann, Cayploss und Harrington aufgeklärt, sie widerlegen die Angabe von Gibb und Philp, daß beide Sulfide chemische Verbindungen bilden. Friedrich hat die Schmelzdiagramme von Schwefelsilber-Kupfersulfür und Bleiglanz-Kupfersulfür aufgenommen[7]).

Zur Untersuchung der Legierungen von Kupfer lieferten Beiträge: Konstantinow Kupfer-Kobalt[8]), Wologdine Kupfer-Mangan[9]), Heyn und Bauer Kupfer und Phosphor[10]), Tammann und Gürtler Kupfer-Nickel[11]), Carpenter und Edwards Kupfer-Aluminium[12]), Friedrich Kupfer-Silber-Blei[13]). Hinzuweisen wäre noch auf die metallurgischen Berechnungen von Richards[14]), bei denen auch zahlreiche Beispiele aus dem Kupferhüttenprozesse behandelt werden.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 305. — [2]) Amer. Patent 858341. — [3]) Eng. and Min. Journ. 83, 1229 (1907). — [4]) Berg- u. Hüttenmänn. Rundsch. 1907, S. 267. — [5]) Metallurgie 1907, S. 583. — [6]) Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1907, S. 25. — [7]) Metallurgie 1907, S. 671. — [8]) Rev. de Métallurgie Nov.; Electr. Ind. 1908, S. 30. — [9]) Ibid., S. 25. — [10]) Metallurgie 1907, S. 242. — [11]) Zeitschr. f. angew. Chem. 52, 25. — [12]) Engin. 83, 253 (1907); Metall. 1907, S. 250. — [13]) Metallurgie 1907, S. 293. — [14]) Electr. Ind. 1907, S. 213, 267, 305, 353, 405, 459.

Anorganisch-chemische Grofsindustrie.

Von

Gustav Keppeler.

Biographisches. In Max Schaffner, der am 17. Juni 1907 verschied, verlor die anorganisch-chemische Großindustrie einen ihrer wirksamsten Förderer. Schon in seiner ersten Stellung in der Technik (1854—1856), als Leiter des Zentralprobierlaboratoriums der Hüttengesellschaft Vieille Montagne zu Moresnet bei Aachen, erwarb er sich ein bleibendes Verdienst durch die Ausarbeitung der nach ihm benannten Methode der titrimetrischen Zinkbestimmung. Als Direktor der Sächsisch-Thüringischen Berggaugesellschaft (1856—1859) hat er für die Gewinnung von Kupfer aus armen Erzen das Verfahren der chlorierenden Röstung ausgearbeitet, das heute noch von großer Bedeutung ist. Von 1859 ab galt sein Wirken dauernd dem Österr. Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig a. d. Elbe. Dort hat er die vordem sehr schlecht arbeitende Fabrik Aussig rasch zu geschäftlichen Erfolgen geführt. Er richtete dort die Leblanc-Sodafabrikation ein und arbeitete sein Verfahren zur Wiedergewinnung des Schwefels aus den Rückständen der Sodafabrikation aus, das andere Erfinder zu anderen Lösungen desselben Problems anregte. Die so geschaffene Schwefelproduktion war so groß, daß sie zeitweise einen Druck auf den Schwefelpreis ausübte, was wieder der Schwefelsäurefabrikation sehr zugute kam. In den letzten Jahren seiner Wirksamkeit hat der Aussiger Verein das sog. „Glockenverfahren" der Alkalichloridelektrolyse ausgearbeitet, das zu den wenigen erfolgreichen Verfahren der Alkalichloridelektrolyse gehört. Seit 1898 war Schaffner aus dem geschäftlichen Leben zurückgetreten. Ein ruhiger, leider durch ein dauerndes Leiden getrübter Lebensabend schloß das an Erfolgen so reiche Leben.

Einen weiteren Verlust hat die chemische Technik im Hingange Fr. Böckmanns zu beklagen. Sein Hauptverdienst war es, daß er mitten in der Praxis stehend — als Chemiker der Solvayschen Sodafabrik Wyhlen in der Schweiz — die Herausgabe der „Chemisch-Technischen Untersuchungsmethoden" in die Hand nahm. Er bearbeitete die Kapitel: Schwefelsäure und Soda selbst und leitete die Herausgabe der ersten drei Auflagen (1884, 1888 und 1893). Zunehmende Krankheit zwang ihn die Bearbeitung der späteren Auflagen Lunge zu überlassen, der, Böckmanns Prinzipien hochhaltend, dem Werke, den wachsenden Ansprüchen der Zeit folgend, eine weitere Ausgestaltung zuteil werden ließ.

Am Schlusse des Berichtsjahres verschied Karl Zulkowski, Professor der chemischen Technologie an der Deutschen Technischen Hochschule zu Prag. Schon in jungen Jahren, als Assistent am damaligen k. k. polytechnischen Institute in Wien machte er sich um die Ausgestaltung des technisch-chemischen Unterrichts, insbesondere um die Einführung einer spezifisch-technischen Arbeitsweise im Laboratorium verdient. Er trat dann in die Praxis ein und leitete die Errichtung und später den Betrieb einer neuen Portlandzementfabrik, die auf Grund der von ihm durchgeführten Untersuchungen und Vorarbeiten erbaut wurde. 1870 wurde er als Professor der chemischen Technologie an die Technische Hochschule zu Brünn berufen; seine Übersiedlung nach Prag erfolgte 1878. Aus der Praxis hatte er eine Vorliebe für die Chemie der Silikate mitgebracht, deren Kenntnis er durch eine Anzahl viel beachteter Arbeiten (Zur Erhärtungstheorie des hydraulischen Kalks, des Gipses und des Portlandzements und ähnliches) bereicherte.

Literatur. Im Berichtsjahre erschien Osts Chemische Technologie[1]) in sechster Auflage. Diese rasche Aufeinanderfolge der Auflagen ist der beste Beweis für die Beliebtheit des Buches, die sich auf zwei wesentliche Vorzüge desselben gründet. Einerseits gibt die Ostsche Darstellung eine gedrängte Übersicht über das ganze Gebiet der Chemischen Technologie, andererseits ist bei aller Knappheit der Ausführungen überall das Wesentliche hervorgehoben, die Schilderung nach dem neuesten Stande der Industrie ergänzt und namentlich auch auf neuere Bestrebungen in technischer und wirtschaftlicher Beziehung hingewiesen. Darum ist Osts Buch ebenso sehr als Lehrbuch für den Studierenden, wie für den in der Praxis stehenden Chemiker, der sich über ihm ferner liegende Gegenstände orientieren will, ganz besonders geeignet. Auch die neue Auflage zeigt wieder eine große Anzahl Neuerungen.

---

[1]) Prof. Dr. H. Ost, Lehrbuch der chemischen Technologie. 6. Aufl. Hannover, Dr. M. Jänecke, 1907.

Darunter ist besonders hervorzuheben die Berücksichtigung der Erfolge, die die moderne physikalisch-chemische Forschung bei der theoretischen Erklärung technischer Prozesse erzielt hat.

Einem ähnlichen Ziele ausschließlich widmet sich ein Buch von K. Arndt, Technische Anwendungen der physikalischen Chemie [1]). An einer größeren Anzahl von Beispielen, die aus der Praxis genommen sind, wird vom Verfasser gezeigt, wie chemisch-technische Fragen im Lichte physikalisch-chemischer Auffassung zu behandeln sind, und dadurch gleichzeitig eine Darstellung der wesentlichsten Gesetze und Theorien gegeben. Wir möchten nicht versäumen, empfehlend auf das Arndtsche Büchlein hinzuweisen, das durch die Art, wie es die in Frage stehende Forschungsrichtung in ihrer Anwendung auf technische Probleme lehrt, geeignet ist, Fachgenossen, die jener Richtung noch fern stehen, zur wünschenswerten näheren Beschäftigung mit der heutigen physikalischen Chemie zu veranlassen.

Auch auf dem Gebiete der technischen Analyse sind Teile, die für die vorliegenden Zweige der chemischen Technik besonders wichtig sind, neu zusammenfassend behandelt worden. In erster Linie ist hier das Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie [2]) zu nennen, das die vierte Auflage von Lunges Taschenbuch für die Soda-, Pottasche- und Ammoniakfabrikation darstellt und neu von Lunge in Gemeinschaft mit seinem Schüler und Mitarbeiter E. Berl bearbeitet ist. Die Veränderung des Titels ist veranlaßt durch eine Erweiterung des Inhalts, insofern neue Kapitel über: Dampfkesselspeisewasser, Leuchtgas, Calciumcarbid und Acetylen, künstliche Dünger, Tonerdepräparate und Zementindustrie aufgenommen sind. Die Angaben sind ebenso zuverlässig, wie die der früheren Auflagen. — Posts Chemisch-Technische Analyse [3]) gibt B. Neumann unter Mitwirkung von einer Reihe von Mitarbeitern in neuer und auf den Stand unserer heutigen Kenntnisse ergänzter Auflage heraus. Das Werk erscheint in Heften, die einzeln käuflich sind. Das 4. Heft des ersten Bandes behandelt die anorganische Großindustrie und enthält die Abschnitte: Anorganische Säuren von Dr. H. Benedikt-Leverkusen, Soda von Dr. W. Kolb-Mannheim-Wohlgelegen, Kalisalze von Dr. Bokemüller-Aschersleben, Brom von demselben Verfasser, Pottasche und Salpeter von Dr. E. Schaefer-Kalk bei Köln, Schwefelnatrium, Antichlor, Tonerde, Aluminiumsulfat von Dr. W. Kolb-Mannheim-Wohlgelegen. Die

[1]) Bei Mayer u. Müller, Berlin 1907. — [2]) Lunge u. Berl, Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie. 4. Aufl. Berlin, Julius Springer, 1907. — [3]) Prof. Dr. B. Neumann, Posts Chemisch-Technische Analyse. 3. Aufl. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn.

Abschnitte enthalten mit kritischer Auswahl in knapper Form das Wissenswerte über die technische Analyse der genannten Produkte.

Bearbeitungen spezieller Fabrikationsgebiete erscheinen in der schon in früheren Jahren erwähnten Sammlung von „Monographien über Chemische Fabrikationsmethoden“. Es ist dieses Jahr besonders zu nennen die wohlgelungene Arbeit von Dr. Theodor Meyer, Die Fabrikation von Sulfat und Salzsäure[1]).

Als neue Erscheinung auf dem Gebiete der neuerdings so beliebten Sammelwerke ist die bei Dr. M. Jänecke-Hannover erscheinende „Bibliothek der gesamten Technik“, in der Einzeldarstellungen von sämtlichen Einzelzweigen der verschiedenen Industrien erscheinen. An uns hier interessierenden Gegenständen ist im letzten Jahre nur das Bändchen: G. Stolzenwald[2]), Industrie des Sulfats, der Salzsäure und der Salpetersäure, erschienen. Dem Fachmann bietet der Inhalt entsprechend seinem Zwecke wenig, dafür ist es wohl geeignet, den Fernstehenden einzuführen und zu orientieren.

Verhältnismäßig reichhaltiger war die Bücherproduktion auf dem Gebiete der Keramik, gleichzeitig ein Zeichen des wachsenden Interesses, das sich diesem etwas vernachlässigten Gebiete zuwendet. In erster Linie ist zu nennen die vortreffliche Darstellung der für die keramischen Industrien wichtigen Untersuchungsmethoden, die das „Chemische Laboratorium für Tonindustrie G. m. b. H. Berlin“[3]) in der oben erwähnten Neubearbeitung von Posts Chemisch-Technischer Analyse gegeben hat. Das betreffende Heft umfaßt die Untersuchungsmethoden für Kalk, Kalksandstein, Zement und Gips, Tonwaren, Glas und Glasuren, und dürfte das Beste sein, was auf diesem Gebiete existiert. Ferner sollte nicht übersehen werden das Buch des Fachschuldirektors Dr. Pukall: Keramisches Rechnen. Wenn auch sein Zweck in erster Linie der ist, dem Fachschüler das stöchiometrische Rechnen in direkter Anwendung auf keramische Probleme zu lehren, so wird doch auch der Chemiker aus den behandelten Beispielen der Massen- und Glasurenherstellung usw. sehr viel lernen können. Möge das Pukallsche Büchlein eine recht weite Verbreitung finden und namentlich auch im chemisch-technologischen Unterricht nicht ohne Berücksichtigung bleiben.

In der schon erwähnten „Bibliothek der gesamten Technik“ erschienen die beiden wohlgelungenen Bändchen: Dr. Albert Moye, Die Gewinnung und die Verwendung des Gipses

---

[1]) Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden 6. Halle, W. Knapp, 1907. — [2]) Bibliothek der gesamten Technik 62. Hannover, M. Jänecke. — [3]) Posts Chemisch-Technische Analyse. 3. Aufl. 2, I. Heft, von Prof. Dr. B. Neumann. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn.

und W. Schlipmann, Aus der Praxis eines Glashüttenfachmannes, II. Teil, Wannen. Besonders die Lektüre des zweitgenannten Werkchens, das mit ausgezeichneten Abbildungen ausgestattet ist, dürfte manche Anregung bieten. Eine umfassende Darstellung der Tonindustrie gibt Grangers Werk: La céramique industrielle, das nun auch in deutscher, von Keller besorgter Ausgabe vorliegt. Ohne ganz erschöpfend zu sein, gibt es einen guten Überblick und zeigt manche Fragen in origineller Beleuchtung.

Steinzeug, Steingut, Töpferwaren erfahren durch R. Dietz eine kurze instruktive Bearbeitung, die in den Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden erschienen ist.

Schwefel. Einschneidende Veränderungen haben sich auf dem Gebiete des Schwefelmarktes vollzogen. Ein Jahrzehnt lang hatte die Anglo-Sicilian Sulphur Company den Markt kontrolliert und ihr Monopol ausgenutzt, um die Preise hoch zu halten. Diese hohen Preise führten aber nur dazu, den Konsum einzuschränken und die Verbraucher zur Verwendung von Schwefelerzen zu veranlassen. So kam es, daß die sizilianische Schwefelausfuhr, die im Jahre 1900 noch 559000 Tonnen betragen hatte, im Laufe der Jahre stark zurückging und 1906 nur noch 387000 Tonnen betrug[1]). Wie es scheint, war die Leitung des genannten Syndikats kurzsichtig genug, diese Gestaltung der Marktlage für eine vorübergehende zu halten und keine entsprechende Produktionseinschränkung herbeizuführen. Infolgedessen häuften sich die Schwefelvorräte in Sizilien fortgesetzt an, so daß dort Ende 1906 525000 Tonnen lagerten[2]). Im Laufe des Jahres 1906 hatte nun die italienische Regierung den Schwefelhandel monopolisiert und das zu diesem Zweck geschaffene „Consorzio Obbligatorio" mit den entsprechenden Vollmachten betraut. Die Schwefelproduzenten sind verpflichtet, ihre gesamte Produktion diesem Konsortium zu Preisen zu überlassen, die von Zeit zu Zeit festgestellt werden. Kein Geschäft, weder Verkauf am Orte noch Ausfuhr, kann ohne seine Zustimmung abgeschlossen werden. Damit war die Anglo-Sicilian Sulphur Company vollkommen aus dem Geschäfte ausgeschaltet und gezwungen, die großen Schwefelvorräte, die sie aufgehäuft hatte, mit großen Verlusten — Mineral Industry schätzte sie auf 6000000 *M* — an das Consorzio zu verkaufen. Ob und inwieweit die englische Schwefelfabrikation aus Sodarückständen, deren Produktion ebenfalls von der Anglo-Sicilian Sulphur Company kontrolliert wurde, unter dieser Gestaltung der Verhältnisse zu leiden hatte, ist nicht bekannt geworden. Eine Schädigung dürfte aber auf die Dauer nicht ausbleiben.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 728 (1907). — [2]) Ibid., S. 679.

Die Herbeiführung der geschilderten Lage wurde nun wesentlich gefördert durch das Aufkommen der amerikanischen Schwefelproduktion in Louisiana, deren Konkurrenzfähigkeit in Sizilien vollkommen unterschätzt wurde. Und doch hatte sich die Ausfuhr sizilianischen Schwefels gerade nach Amerika stark vermindert, von 149000 Tonnen im Jahre 1901 auf 72500 Tonnen im Jahre 1906, während die amerikanische Produktion im gleichen Zeitraum von 6977 Tonnen auf 289560 Tonnen stieg[1]). Die Schwefelproduktion in Louisiana machte auch im Jahre 1907 bemerkenswerte Fortschritte. Die Einfuhr fiel infolgedessen um weitere 52000 tons auf 20300 tons, und Amerika ist nun nicht nur von der Schwefeleinfuhr unabhängig geworden, es exportiert bereits beträchtliche Mengen (in 1906: 14437 tons, 1907: 35930 tons[2]). So hat das Consorzio gleich von Anfang neben den großen schwer abzusetzenden Vorräten einen mächtigen, vorwärtsstrebenden Konkurrenten gefunden. Es waren Unterhandlungen im Gange, die Schwierigkeiten durch Abmachungen zu beheben. Sie zerschlugen sich aber, weil die Union-Sulphur-Company, in deren Händen die Schwefelproduktion Louisianas liegt, sich nicht dazu herbeiließ, einen Teil des amerikanischen Marktes den sizilianischen Produzenten zu überlassen[3]). Damit ist die sizilianische Schwefelindustrie in eine überaus schwierige Lage gekommen, die zu überwinden nur zwei Möglichkeiten gestatten: eine beträchtliche Preisreduktion oder eine ernstliche Produktionseinschränkung. Aber beide Maßnahmen werden nicht durchführbar sein, ohne Aufruhrbewegungen unter der sizilianischen Bevölkerung befürchten zu müssen, die sich bereits bei der Konstituierung des Consorzio Obbligatorio in solchem Maße zeigten, daß Militär requiriert werden mußte[4]).

Eine Beschreibung der Anlagen zur Schwefelgewinnung[5]) in Louisiana gibt Day Allen Willey[6]). In Sizilien findet immer noch das primitive Verfahren des Ausschmelzens in einem meilerartigen Aufbau statt, wobei ein Teil des Schwefels als Heizstoff verbrannt wird. Verbesserungen schlägt Dr. Arthur Walter-Neapel vor. Er will das Ausschmelzen und Raffinieren in einer Operation durchführen[7]), indem er das Schwefelmineral ununterbrochen durch einen Zylinder schickt, in dem heiße indifferente Gase (Rauchgase von Feuerungen) dem Mineral entgegenstreichen. Der geschmolzene Schwefel kann seitlich abfließen, während die

---

[1]) Min.-Ind. 15, 695, 700. — [2]) Eng. Min. Journ. 85, 343 (1908); s. auch Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 1796. — [3]) Eng. Min. Journ. 84, 365 (1907). — [4]) Nach Abschluß des Jahresberichts traf die Nachricht ein, daß zwischen dem Consorzio und der Union-Sulphur-Company eine Einigung erzielt wurde. Die Folge war ein alsbaldiges Steigen des Schwefelpreises. — [5]) Dieses Jahrb. XV, S. 366 (1905). — [6]) Eng. Min. Journ. 84, 1107. — [7]) D. R.-P. 192477, Kl. 12, i.

mit den Gasen ziehenden Schwefeldämpfe in der üblichen Weise kondensiert werden. Ein anderer Vorschlag[1]) Walters geht dahin, das Ausschmelzen und Rösten des Schwefelminerals zu verbinden, in der Weise, daß in mehretagigen Röstöfen die Röstung vorgenommen wird, wobei jeweils die Röstgase das auf dem darüber liegenden Herd liegende Röstgut erhitzen und zum Schmelzen bringen. Der geschmolzene Schwefel fließt seitlich ab, während die Röstgase zur Schwefelsäurefabrikation verwendet werden.

Ein großer Teil des Schwefels wird für Desinfektionszwecke, Tötung von Pflanzenschädlingen und ähnliche Zwecke verbraucht. Für diese Verwendung genügt die Feinheit der Schwefelblumen nicht, und die Erzielung der entsprechenden Feinheit ist recht umständlich. Hippolyt Köhler[2]) hat nun gefunden, daß der aus einer Lösung in geschmolzenem Naphtalin durch Abkühlung gewonnene Schwefel durch hervorragende Feinheit sich auszeichnet. Das Naphtalin wird durch Verdunsten im warmen Luftstrom oder durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln entfernt. Der so gewonnene Schwefel soll in seiner Wirkung den bisherigen Handelssorten überlegen sein.

Schwefelerze und Röstöfen. Die deutsche Pyritproduktion betrug 1906: 197000 Tonnen gegen 185000 in 1905 und 175000 in 1904. Ein deutliches Anzeichen für die aufstrebende Entwickelung der chemischen Industrie Amerikas bietet die Steigerung des dortigen Pyritkonsums, der 1905 741000 tons und 1906 823000 betrug, wovon in beiden Jahren je 225000 tons durch heimische Förderung und 516000 bzw. 598000 tons durch Einfuhr ihre Deckung fanden[3]). Dabei ist zu berücksichtigen, daß die erwähnte rasch wachsende Schwefelerzeugung vorwiegend in der Zellstoffindustrie ihren Absatz findet.

Besonders bemerkenswerte Neuerungen auf dem Gebiete der Röstöfen liegen nicht vor. Immer mehr führen sich die mechanischen Öfen ein und es scheint, als ob in Deutschland der Herreshofofen und neuerdings auch der Kaufmannsche Ofen der Erzröst-Gesellschaft Köln sich besonderer Beliebtheit erfreue. In Amerika werden ausschließlich mechanische Öfen aufgestellt. Über den MacDougall-Ofen werden in der Min.-Ind.[4]) neuere Angaben gemacht, die die früheren Mitteilungen ergänzen. Ein Röstofen ähnlicher Art von sehr großen Dimensionen ist der Wedge-Ofen[5]), der sich durch die eigenartige Konstruktion der vertikal stehenden Achse für die Bewegung der Kratzer auszeichnet.

---

[1]) D. R.-P. 192518. — [2]) D. R.-P. 192815. — [3]) Min.-Ind. 15, 695. — [4]) Ibid., S. 254. — [5]) Eng. and Min. Journ. 84, 173.

Sie besteht aus einem 1,2 m weiten mit Ziegeln isolierten Blechzylinder. Für Blenderöstung ist der Mac Dougall-Ofen weniger angewendet. Die neuen Anlagen in Illinois, deren Röstgase für Schwefelsäurefabrikation dienen sollen, sind sämtlich mit Hegeler-Öfen ausgestattet. Auf den argentinischen Werken der United Zinc and Chemical Company werden sogar die ursprünglich vorhandenen Douglas-Öfen durch Hegeler-Öfen ersetzt, um zu größeren Einheiten zu kommen. Die Röstgase gehen auch hier auf Kammern, während man in Kansas durchaus nicht allgemein Schwefelsäure fabriziert. Infolgedessen finden sich hier andere (Zellweger) Öfen [1]. Von der Prime Western Smelter Company in Jola (Kan.) wurden Versuche in größerem Maßstabe mit dem Greenawalt-Ofen [2]) gemacht. Es ist dies ein großer Flammofen mit mechanisch betriebenen Kratzern, bei dem der theoretisch gute Gedanke zur Anwendung gebracht ist, die Luft durch den porös gestalteten Herd zu dem auf ihm liegenden Erz zu führen. Wie zu erwarten, werden die Poren des Herdes durch das sinternde Erz verstopft [3] [4].

Untersuchungen über das Rösten von Pyriten hat A. W. Warwick veröffentlicht [5].

Schwefelsäure, Kammerbetrieb. Der Einfluß, der sich infolge des Aufkommens der Anhydridfabrikation geltend gemacht hat, hält immer noch an. Er kommt vornehmlich in den Bestrebungen zum Ausdruck, die auf eine Erhöhung der Produktionsfähigkeit der Bleikammern, auf sogenannte „Intensivverfahren" hinzielen. In einem „die rationelle Ausgestaltung des Kammerverfahrens in der Schwefelsäurefabrikation" betitelten Vortrage schlägt Hugo Petersen [6]) Anordnungen vor, die ohne Nachteil, insbesondere ohne die Lebensdauer der Kammern zu beeinträchtigen, den Intensivbetrieb mit günstigem Erfolg gestatten sollen. Im wesentlichen betreffen seine Vorschläge die Anwendung eines doppelten Turmsystems mit zwei Glover- und zwei Gay-Lussac-Türmen, dem er die Bezeichnung „Doppelring" gibt. Der der Kammer benachbarte Glover- und der entsprechende Gay-Lussac-Turm werden mit 54—58 proz. Schwefelsäure berieselt, das äußere Turmpaar mit 60 proz. Säure. Die Röstgase treffen also zunächst starke Säure mit geringem Nitrosegehalt, kommen dann in den zweiten Glover mit Säure von höherem Nitrosegehalt, die leichter denitriert wird, da sie verdünnter ist. Aus den die Kammer verlassenden Gasen wird dann die Hauptmenge der nitrosen Gase durch den ersten Gay-Lussac mit der verdünnteren Säure herausgewaschen, die auf

---

[1]) Min.-Ind. 15, 778. — [2]) D. R.-P. 182409. — [3]) Min.-Ind. 15, 779. — [4]) Betr. Rostöfen sind noch folgende Patente genommen: D. R.-P. 185673, 185809, 193942 und 189402, sämtlich Kl. 40a, 3—6. — [5]) Mining Magazine 12, 196; Min.-Ind. 15, 251. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 1101.



den zweiten Glover geht. Die Reste der nitrosen Gase wäscht die stärkere Säure des zweiten Gay-Lussacs aus, die auf den ersten Glover gepumpt wird. Petersen setzt außerdem noch zwischen Kammer und seinen ersten Gay-Lussac einen weiteren Reaktionsturm, der dauernd mit derselben ziemlich starken Nitrose berieselt wird und infolgedessen bei Störungen den Nitrosegehalt des Systems ausgleicht, insofern in diesem Turm zu hoher Nitrosegehalt aufgenommen und bei Mangel an Nitrose Stickoxyde abgegeben werden können. Das veranlaßt Petersen, diesen Turm „Kammerregulator" zu nennen. Die neuen Anordnungen des Vortragenden sind geeignet, möglichste Gleichmäßigkeit in der Versorgung des Systems mit Stickoxyden herbeizuführen. Nach seinen Mitteilungen wurde bei bestehenden Systemen durch die Zweiteilung des Glovers und Gay-Lussacs und der Einschaltung des „Kammerreglers" eine bedeutende Herabsetzung des Salpeterverbrauches erzielt.

Soweit die Produktionserhöhung der Kammern durch besondere Einrichtungen an diesen selbst angestrebt wird, liegt bei den Erfindern meist die Absicht vor, die Reaktionsgeschwindigkeit dadurch zu heben, daß man für Bewegung der Gase im Kammerraum selbst sorgt. Theodor Meyer, der dieses Prinzip — fälschlicherweise von ihm früher als „Massenwirkung" bezeichnet — zuerst lebhaft betont und der Konstruktion seiner „Tangentialkammern" zugrunde gelegt hat, läßt sich eine weitere Ausgestaltung dieser Kammern[1]) schützen, wonach an der zylindrischen Kammer in geeignetem Abstande voneinander und in verschiedenen Niveauhöhen zwei oder mehrere Tangentialröhren für die Zuführung der Röstgase angebracht sind. Der Querschnitt dieser Röhren ist an der Eintrittsstelle verengt, um den Gasen beim Eintritt in die Kammer eine größere Geschwindigkeit zu verleihen und damit erhöhte Bewegung im Innern des Kammerraumes zu erzielen. — Andere Vorschläge, die mehr die gegenwärtigen Bestrebungen kennzeichnen, als daß sie großen praktischen Wert besäßen, beziehen sich darauf, die beabsichtigte Umsatzbeschleunigung durch Einschaltung von Widerständen zu erreichen. Olga Niedenführ[2]) setzt rohrähnliche Kammerräume mit Füllkörpern aus und läßt die Röstgase von oben nach unten streichen, um keine zu große Geschwindigkeit der Gase herbeizuführen. Nach einem anderen Patent[3]) der gleichen Erfinderin werden in einer runden Kammer durch geeignete Einsätze durchlässige Wände aufgebaut, durch die die Röstgase gezwungen werden, auf langem, spiralförmigem Wege ihren Weg durch die Kammer zu nehmen. Louis

[1]) D. R.-P. 186164. Siehe auch die Broschüre von Dr. Theodor Meyer über „Das Tangential-Kammersystem" (II. Aufl. Halle a. S., bei W. Knapp). Dort ist alles Wesentliche, auch neuere Betriebszahlen, zusammengetragen. — [2]) D. R.-P. 189330. — [3]) D. R.-P. 189834.

Georges Fromont[1]) verfolgt ähnliche Ziele. Er löst den Grundriß der Kammer in ein mäanderähnliches Band der verschiedensten Art auf. Um die Kühlwirkung der dadurch vergrößerten Oberfläche der Kammer noch mehr zu steigern, baut er die Wände aus gewelltem Blech. Derselbe Grund veranlaßt ihn, die Bleiplatten nicht direkt an das Gerüst, sondern an Konsolen aufzuhängen, wodurch ein Zwischenraum geschaffen wird, der leichtere Luftzirkulation zuläßt.

Die Einführung des Kontaktverfahrens ist auch in anderer Beziehung nicht ohne Einwirkung auf die Fabrikation nach dem Kammerverfahren geblieben. Die Notwendigkeit, die Gase für das Kontaktverfahren zu reinigen, läßt eine vollkommen arsenfreie Schwefelsäure entstehen, die natürlich der gewöhnlichen Kammersäure für viele Zwecke überlegen ist. Die Bevorzugung der arsenfreien Schwefelsäure geht so weit, daß einzelne Polizeibehörden die Abgabe von gewöhnlicher Rohschwefelsäure im Kleinkonsum verboten haben. Inwieweit dies Verbot auf die Vorstellungen von Produzenten von Kontaktsäure zurückzuführen ist, läßt sich schwer kontrollieren. Immerhin ergibt sich aus dieser Sachlage für die Fabrikanten von Kammersäure der Ansporn, ebenfalls arsenfreie Säure zu liefern. Die nachträgliche Reinigung ist umständlich und teuer. Ideal wäre die Reinigung der Röstgase, und tatsächlich bewegen sich in dieser Richtung die Bestrebungen der Industrie, die in einzelnen Fabriken schon zur Lösung des Problems geführt haben. Diese Erfolge sind mit geeigneten Gasfiltern erzielt, über deren Natur nichts mitgeteilt werden kann. Bei manchen Fabriken werden, analog dem Kontaktverfahren des Vereins chemischer Fabriken, Kiesabbrände für den genannten Zweck versucht[2]). Eine Herabsetzung des Arsengehaltes wird auch durch die Zweiteilung des Glovers und getrenntes Sammeln der in den beiden Türmen abfließenden Säure erreicht (s. auch oben S. 351).

Die Konkurrenz des Kontaktverfahrens gibt auch, wie es scheint, dauernd zur Verbesserung der Konzentrationsanlagen Anlaß. Eine ganze Anzahl Patente[3]) wurde auf diesem Spezialgebiet genommen. Prinzipiell Neues scheinen zwei Verfahren zu bieten: das von O. Dieffenbach[4]), der vorschlägt, das bei anderen Flüssigkeitsgemischen allgemein angewandte Verfahren der Dephlegmation auch auf die Schwefelsäure anzuwenden und so nicht mehr verdünnte, mit der Destillation etwas stärkere Säure abzudestillieren, sondern eine vollkommene Trennung in reinen Wasser-

[1]) D. R.-P. 191723. — [2]) Vgl. hierzu John Shields, Vorrichtung zum Reinigen heißer Gase, namentlich schwefliger Säure, D. R.-P. 180070, und John Shields, Verfahren zum Reinigen von schwefliger Säure für den Bleikammerprozeß, D. R.-P. 180071. — [3]) D. R.-P. 187253, 188901, 189863, 192155. — [4]) D. R.-P. 189863.

dampf und hochkonzentrierte Säure durchzuführen. Das zweite hier zu nennende Verfahren, das von Antonio Gaillard in Barcellona, nimmt die Konzentration in einem Turm vor, in dem heiße Gase auf die zerstäubte Schwefelsäure einwirken. Das Verfahren soll in einer deutschen Fabrik erfolgreich arbeiten. Im Auslande sollen entgegengesetzte Erfahrungen gemacht worden sein. Außerdem ist noch zu bemerken, daß A. Zanner in einem Vortrage: „Über verlorene Wärme in der Schwefelsäurefabrikation und deren Nutzbarmachung" seine Konzentration empfiehlt, bei der die Eigenwärme der Röstgase ausgenutzt wird, indem er in den Kanal zwischen Röstofen und Glover eine gußeiserne Konzentrationspfanne einbaut.

Betreffend die Theorie des Kammerprozesses fand die Kontroverse, die sich seit Jahren zwischen Lunge und Berl einerseits und Raschig andererseits hinzieht, ihre Fortsetzung[1]). Wie die früheren Berichte zeigen, mußte Lunge seinem Gegner einige Zugeständnisse machen. Als Hauptstreitpunkt blieb die Frage übrig: was entsteht bei der Oxydation des Stickstoffoxyds? Während Lunge annimmt, das hierbei direkt je nach der Zeitdauer mehr oder weniger N_2O_4 neben unverändertem NO entstehe, war Raschig der Anschauung, daß beim Zusammentreten von Stickoxyd und Sauerstoff sogleich N_2O_3 entstehe, daß bei längerer Einwirkung des Sauerstoffs allmählich zu N_2O_4 oxydiert wurde. Diese Auffassung fand eine Stütze in den Absorptionserscheinungen, die außer von Raschig auch von anderen Beobachtern konstatiert wurden. Das NO- und O-haltige Gasgemisch wird direkt nach der Vereinigung glatt in konzentrierter Schwefelsäure absorbiert; nach längerem Stehen geschieht dann die Absorption viel langsamer. Umgekehrt wird das längere Zeit der Reaktion überlassene Gemisch von NO und O leicht unter Bildung äquivalenter Mengen von Nitrat und Nitrit aufgenommen, während kurz nach der Zusammenführung der beiden Gase die Absorption in Natronlauge sich nur langsam unter hauptsächlicher Bildung von Nitrit, dem geringe aber wechselnde Mengen von Nitrat beigemengt sind, vollzieht. Dieser Befund wurde durch neue Versuche Raschigs bestätigt, und er fände im primären Entstehen von N_2O_3 und der Weiteroxydation zu N_2O_4 seine plausible Erklärung, wenn ihm nicht die Tatsache, daß bei der Vereinigung von NO und NO_2 keine Kontraktion eintritt, und damit die Nichterfüllung der Avogadroschen Regel im Wege stände. Das hat Raschig veranlaßt, weitere Versuche über die Oxydation des NO anzustellen. Sehr bemerkenswerte Resultate gab ihm das Studium der Einwirkung der Oxydationsprodukte auf Zinnchlorür. Es wurden

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 694, 1713, 1809, 2074.

dabei bedeutend höhere Oxydationswirkungen beobachtet, als sie den bis jetzt angenommenen Formeln entsprechen. Raschig kam so zur Auffassung, daß durch Oxydation von Stickoxyd zunächst ein Isostickstofftetroxyd entsteht, das weiter zu Isostickstoffpentoxyd oxydiert wird. Ja bei genügend hoher Sauerstoffkonzentration deuten die Versuchsergebnisse sogar auf die Existenz eines Hexoxyds und Heptoxyds hin. Raschig zeigt, daß durch die Annahme dieser Verbindungen die erwähnten Absorptionserscheinungen sich sehr leicht deuten lassen. Jedoch müssen angesichts der Tatsache, daß die Verbindungen — wie Raschig selbst hervorhebt — nur durch die Reaktion mit Zinnchlorür nachgewiesen sind, für ein endgültiges Urteil weitere Beweise abgewartet werden.

Gegenüber der neuen Arbeit Raschigs bleiben Lunge und Berl auf ihrem Standpunkt stehen und stützen ihn durch weitere Versuche, die, soweit die Veröffentlichungen erkennen lassen, ebenfalls einwandfrei sind. Es steht also Experiment gegen Experiment, und es ist infolgedessen nicht möglich, lediglich auf Grund der Veröffentlichungen der beiden Parteien eine Entscheidung zu treffen. Man muß darum Lunge beistimmen, wenn er dem Wunsche Ausdruck gibt, die aufgeworfenen Fragen möchten von dritter unparteiischer Seite in Bearbeitung genommen werden. Immerhin kann schon heute gesagt werden, daß es Raschig gelingt, zu zeigen, daß seine Theorie und deren Konsequenzen sich im Einklang mit den Beobachtungen befinden, die man im praktischen Bleikammerbetrieb macht. Ja es scheint mir fast, als enthielte sie Keime, aus der Vervollkommnungen des Kammerbetriebes erwachsen könnten.

Kontaktverfahren. Aus diesem Gebiete sind wenig Neuerungen zu melden. M. Neumann ließ sich ein diesbezügliches Verfahren patentieren, das bezweckt, in großen mit Kontaktmaterial erfüllten Räumen, „Kontaktkesseln“, einen möglichst gleichmäßigen Durchgang des Gasstromes herbeizuführen. Er will dies erreichen, indem in den Kontaktkesseln nach seiner Größe getrenntes Kontaktmaterial in der Weise angeordnet ist, daß das feinste Material in der Achse der Kessel und um diese herum nach der Wandung der Kessel zu immer weniger feines Material gelagert wird. Außerdem soll der Gasstrom in den Kesseln in der Richtung der Achse gekühlt werden.

Die Theorie des Kontaktverfahrens hat eine ganz wesentliche Förderung durch die Untersuchungen von M. Bodenstein und Colin G. Fink [1]) erfahren. Es ist darin gezeigt, daß und in welcher gesetzmäßigen Weise das entstehende Anhydrit eine Hemmung der an sich sehr großen Geschwindigkeit, mit der sich die Vereinigung

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 60, 1, 46.

von SO_2 und O_2 am Platin vollzieht, hervorbringt, insofern die Gase durch eine Haut absorbierten Anhydrits diffundieren müssen Die Diskussion der vorhandenen Möglichkeiten läßt es überhaupt sehr wahrscheinlich erscheinen, daß die Kontaktwirkung infolge einer Adsorption der reagierenden Gase am Platin zustande kommt. Es wird ferner gezeigt, daß die von den Verfassern beobachteten Gesetzmäßigkeiten nicht nur in den eigenen Versuchen, sondern auch in denen anderer Autoren und zwar auch bei anderen Katalysatoren (As_2O_5, V_2O_5) zum Ausdruck kommen.

Soda, Alkali. Aus der Fabrikation der Leblanc-Soda ist nichts zu berichten. Jedoch liegt eine theoretische Arbeit von E. Berl und A. Rittener[1]) über „die Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Sulfide des Natriums und des Calciums und von Schwefelwasserstoff auf Natriumcarbonat" vor, die einerseits beim Carbonisieren der Rohsodalauge, andererseits bei der zum Zwecke der Schwefelregeneration erfolgenden Zersetzung der Sodarückstände eine Rolle spielt. Sehr interessante Beiträge zur Entwicklungsgeschichte der Ammoniaksodaindustrie lieferte Konrad W. Jurisch in einem Aufsatz[2]), der besonders die Anfänge der deutschen Ammoniaksodafabrikation, das System Honigmann, zum Gegenstand hat. Ein weiterer Aufsatz[3]) ist dem wenig bekannten System Pollaczek gewidmet.

H. Ost[4]) hat nach Fedotieffs Arbeit[5]) die für den Ammoniaksodaprozeß wichtigen Gleichgewichte in einer Oktaederprojektion dargestellt, aus der sich in übersichtlicher Weise die besten Arbeitsbedingungen ablesen lassen. Er zeigt ferner, daß die Bestimmung der Gleichgewichte für die Technik keinen Fortschritt bringen konnte, da die Praxis die besten Arbeitsbedingungen in der langen Zeit des Bestehens der Ammoniaksodafabrikation schon aufgefunden hat und außerdem bei 30—40° arbeitet, während die Löslichkeitsbestimmungen Fedotieffs bei 15° ausgeführt sind.

Die Herstellung von Kristallsoda betreffen die D. R.-P. 182299 von G. Schicht und 182462 von H. Ostermaier.

Über die Kaustizierung der Soda liegen einige Arbeiten vor. Die in Frage kommenden Gleichgewichte hat H. Walter[6]) nochmals bestimmt. Seine Resultate werden von Wegscheider[7]) besprochen, der sie erweiterte und mit den früheren Arbeiten von Lunge und Schmidt[8]) und von Le Blanc und Novotny[9]) verglich. Bemerkenswert ist, daß Wegscheider zeigen konnte,

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 1637 (1907). — [2]) Chem. Ind. 30, 6, 38 (1907). — [3]) Ibid., S. 146, 174. — [4]) Chem.-Ztg. 31, 67 (1907). — [5]) Wien. Monatsh. 27, 13 (1907). — [6]) Ibid., S. 543. — [7]) Lieb. Festschr., S. 225; Lieb. Ann. 351, 87 (1907). — [8]) Berl. Ber. 18, 3288 (1885). — [9]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 51, 181 (1906).



daß bei der Kaustizierung infolge der Bildung von Natriumcalciumdoppelverbindungen Natronverluste eintreten, die die Höhe von 2 Proz. erreichen können. Um sie zu verringern, wäre sehr starkes Waschen nötig, das sich nicht lohnen soll [1]).

E. Berl und G. Austerweil [2]) veröffentlichen eine interessante Studie über den Scheeleschen Ätznatronprozeß, der jedoch, wie dies die Ergebnisse der erwähnten Arbeit von neuem zeigen, in technischer Beziehung nur historisches Interesse haben kann.

Zur Darstellung von völlig wasserfreien oder nur wenig (höchstens 10 Proz.) Wasser enthaltenden Ätzalkalien schlägt die Badische Anilin- und Sodafabrik ein Verfahren [3]) vor, das darin besteht, daß die Entwässerung im Vakuum vollzogen wird. Dadurch kann $NaOH$ bei 180°, KOH bei 260°, also unter dem Schmelzpunkt der Hydroxyde, wasserfrei erhalten werden. Infolgedessen werden die Schmelzkessel viel weniger abgenutzt.

Salzsäure und Chlor. Auch bei der Salzsäurefabrikation macht sich die Nachfrage nach arsenfreier Säure geltend. Das Arsen entstammt der zur Fabrikation verwandten Schwefelsäure. Eine mit arsenfreier Schwefelsäure erzeugte Salzsäure ist ebenfalls arsenfrei. Insofern ist die Kontaktsäure auch hier — vom wirtschaftlichen Standpunkt abgesehen — der Kammersäure überlegen. Mit Kammersäure hergestellte Salzsäure kann nachträglich gereinigt werden. Die nachträgliche Reinigung ist jedoch umständlich und teuer. Mit dem wachsenden Bedarf machten sich Bestrebungen geltend, die Salzsäure vor der Kondensation zu reinigen, und eine ganze Reihe von Verfahren wurden hierfür vorgeschlagen. Der Verein Chemischer Fabriken Mannheim [4]) wäscht das Salzsäuregas mit Ölen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Öle bald ihre Absorptionskraft einbüßten. Die Wirkungsdauer kann, wie nun gefunden wurde, verlängert werden, wenn das Salzsäuregas vor der Waschung durch die Öle gut gekühlt wird, ein Verfahren, das sich der Verein Chemischer Fabriken durch Zusatzpatent [5]) schützen ließ. Die Chemische Fabrik Griesheim-Electron [6]) ließ sich ein Verfahren zur Entfernung von Arsenchlorür aus Gasen oder Flüssigkeiten patentieren, das in der Behandlung der Gase oder Flüssigkeiten mit Benzol oder Benzolderivaten besteht.

Die Darstellung des Chlors verbindet Ad. Clemm [7]) mit der gleichzeitigen Gewinnung von citratlöslichem Phosphat, indem er Lösungen von Phosphaten in Salzsäure elektrolysiert. Kurt Vogel von Falckenstein [8]) lieferte eine Neubearbeitung des Gleich-

---

[1]) Vgl. G. Bodländer, Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 1137 (1905). — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 165 (1907). — [3]) D. R.-P. 182 201. — [4]) D. R.-P. 179 513. — [5]) D. R.-P. 184 325. — [6]) D. R.-P. 194 864. — [7]) D. R.-P. 178 024. — [8]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 59, 313.



gewichts des Deaconprozesses. Die Herstellung des **Chlorkalks** in Kammern will M. Mauran[1]) dadurch verbessern, daß er durch im Boden eingelassene Kühlröhren die Temperatur niedrig hält, um so die für die Chlorkalkbildung günstige Temperatur nicht überschreiten zu lassen.

Alkalichloridelektrolyse[2]). Eine Übersicht über die gegenwärtige Lage und die Aussichten der Alkalichloridelektrolyse gibt Kershaw[3]), der auch eine Zusammenstellung der einzelnen die Elektrolyse durchführenden Fabriken und der Verfahren, nach denen sie arbeiten, mitteilt. Daraus ginge hervor, daß in Deutschland mit einer Ausnahme nur das Elektronverfahren ausgeübt würde[4]). Mit der Alkalichloridelektrolyse im allgemeinen beschäftigen sich ferner noch die Aufsätze von Moynot[5]) und P. Ferchland[6]). Der letztere bespricht besonders das Elektronverfahren.

An neuen Verfahren sind zu nennen die Patente von Townsend bzw. Jean Billitzer. Die mit Diaphragma arbeitende Zelle von Townsend[7]) hat bereits die Feuerprobe des Großbetriebes bestanden, über dessen Ergebnisse Baekeland[8]) günstig berichtet. Die Elektrolysiervorrichtung von Billitzer[9]) erinnert in gewisser Beziehung an die Einrichtung des Glockenverfahrens, sie ist jedoch mit einem wagerecht angeordneten Diaphragma versehen, über dem sich der Elektrolyt als dünne spezifisch schwere Schicht ausbreitet. An der Wandung der Zelle ist entsprechend der ganzen Breite des Diaphragmas ein dünner Spalt vorgesehen, durch den der Elektrolyt über einen dahinter angeordneten Überlauf hinweg nach dem Kathodenraum fließt. In diesem unter dem Diaphragma befindlichen Raum läßt man die Flüssigkeit höchstens so hoch steigen, daß sie das an dem Diaphragma anliegende Kathodendrahtnetz gerade bespült. Auf diese Weise sollen Rückdiffusionen vermieden werden. Das Diaphragma besteht aus einer Unterlage von Asbesttuch, das auf dem Kathodendrahtnetz liegt und einem darüber geschichteten Gemenge von Baryumsulfat oder Tonerde und Asbestwolle. Das Verfahren soll in sechswöchigem Probebetrieb befriedigende Resultate gegeben haben.

Die Chemische Fabrik Griesheim-Electron stellt ein beständiges festes Calciumhypochlorit[10]) her, das 80—90 Proz. wirksames Chlor enthält, sich klar in Wasser löst und nicht hygroskopisch ist.

---

[1]) U. S. A. P. 865651. — [2]) Vgl. hierzu das Sammelreferat von Erich Müller, Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 800 (1907). — [3]) Trans. Farad. Soc. 3, 38; Mon. Scient. 20, 132. — [4]) Richtige Zusammenstellung siehe bei Ost, Chem. Technologie, VI. Aufl., S. 145. — [5]) Mon. Scient. 21, 586. — [6]) Elektrochem. Zeitschr. 13, 114, 166. — [7]) D. R.-P. 182940. — [8]) Journ. Soc. Chem. Ind. 26, 746. — [9]) D. R.-P. 191234. — [10]) D. R.-P. 188524.

Stickstoffverbindungen. Weder Kalkstickstoff noch künstlicher Salpeter vermögen im Verein mit der stetig zunehmenden Produktion an Ammonsulfat die Verschiffungen von Chilesalpeter zu beeinflussen. Im Gegenteil, diese zeigen eine ganz beträchtliche Zunahme[1]). 1905 kamen aus Südamerika 1649000 Tonnen Salpeter zur Verschiffung, 1906 waren dies 1747000 Tonnen. Davon gingen nach Europa in 1905: 1209000 Tonnen und 1906: 1263000 Tonnen. Während des Jahres 1906 wurden zehn neue „Officinas“ in Betrieb gesetzt, deren voraussichtliche jährliche Ausbeute auf 285000 tons geschätzt wird, die jedoch in 1906 noch nicht in Erscheinung treten konnte.

Im März 1907 lief der Vertrag des Salpetersyndikats (Nitrate Propaganda Association) ab, es kamen aber neue Abmachungen zu stande. Unter der Herrschaft des Syndikats fand eine dauernde Steigerung des Exportes statt. Die Summe der Exportquoten war zu Beginn der Abmachungen auf 31091095 spanische Quintals (46,1 kg) festgesetzt, bei der Erneuerung des Vertrages war sie auf 49563606 Quintals erhöht, obschon im vorhergehenden Jahr nur 35000000 Quintals exportiert wurden. Auch die Preispolitik des Syndikats war erfolgreich, es fand eine dauernde Besserung der Preise statt, die natürlich auch dem englischen und deutschen Ammoniaksulfatmarkt zugute kam. 1900, als das Syndikat ins Leben trat, wurde das Quintal, frei an Bord Chile, mit 4 s. 6 d. bezahlt, 1906, unmittelbar nach der Erneuerung der Abmachungen, mit 7 s. 6 d. Aber der Preis zog im Laufe des Jahres noch stark an bis auf 9 s. 7$^1/_2$ d., und zu diesem hohen Preise sind viele Verkäufe auf zwei und mehr Jahre hinaus abgeschlossen worden[2]). Es kann also vorerst keine Rede davon sein, daß die synthetischen Stickstoffverbindungen den Salpetermarkt irgendwie beeinflussen, so groß auch das technische Interesse und der Wert für die Wirtschaft der beteiligten Länder sind, auf die die Verfahren Anspruch machen dürfen.

Neuerungen aus der alten Salpetersäurefabrikation sind nicht zu melden. Für die Konzentration der Salpetersäure liegen zwei Vorschläge vor. Die Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft G. m. b. H.[3]) in Gelsenkirchen greift auf die bereits versuchte Elektrolyse zurück und will diese zwecks Konzentration der Salpetersäure in der Weise durchführen, daß die während der Elektrolyse an der Kathode entstehenden Stickoxyde, eventuell unter Kühlung dieser Gase, direkt in die die Anode umgebende Salpetersäure geleitet werden, um sie durch den an der Anode entstehenden Sauerstoff zu Salpetersäure zu oxydieren. Ein anderer Vorschlag betrifft die Ver-

---

[1]) Min. Ind. 15, 690 (1907). — [2]) Ibid., S. 691 (1907). — [3]) D. R.-P. 180052.

wendung von entwässertem Calcium- oder Magnesiumnitrat zur Konzentration der Salpetersäure [1]).

Die Badische Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen [2]) ließ sich ein Verfahren zur Herstellung von reinem Nitrit patentieren. Das Nitrit soll, aus nitrosen Gasen hergestellt, nicht mehr an Stickstoff gebundenen Sauerstoff enthalten, als dem Verhältnis $N_2 : O_3$ entspricht. Die Patentschrift nimmt Bezug auf die oben erwähnten Untersuchungen von Raschig, nach denen die nitrosen Gase eine Sekunde nach der Bildung von NO, um Weiteroxydation zu vermeiden, zur Absorption gebracht werden müßten. Die „Badische" fand nun, daß die Absorption nicht so unmittelbar nach der Bildung von NO bewerkstelligt zu werden braucht, wenn man die Gase bis zur Absorption genügend heiß (300°) hält. Das Verfahren kann auch Verwendung für Gase finden, die man beim Ausblasen von NO_2- und N_2O_3-haltiger Salpetersäure erhält, wenn diese vorher auf Rotglut erhitzt werden.

Paul Winand [3]) ließ sich Verfahren zur Darstellung von Stickstoffdioxyd patentieren.

Sehr groß ist natürlich die Zahl der Vorschläge für die Herstellung synthetischer Salpetersäure. Es sind auf diesem Gebiete im letzten Jahre mehr Patente erteilt worden als in Jahrzenten zuvor, ohne daß sich in diesen wesentlich neue Gesichtspunkte fänden. Die Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft in Gelsenkirchen [4]) befaßt sich speziell mit der Ausbildung des Lichtbogenverfahrens und macht verschiedene Vorschläge [5]) für die Durchführung der erwünschten „Abschreckung" des im Lichtbogen entstandenen Stickoxyds. Ein Vorschlag von Demetrio Helbig [6]) geht dahin, den Lichtbogen zwischen ihn einschließenden Wänden aus einem feuerfesten Metalloxyd zu unterhalten, das im hoch erhitzten Zustand die Leitfähigkeit der zugeführten Gase erhöht und so gestattet, mit geringer Spannung zu arbeiten.

Eine Reihe anderer Verfahren will die hohe für die Bildung des Stickoxyds nötige Temperatur durch Verbrennung erzeugen [7]). Auch ein Apparat für die katalytische Verbrennung von Ammoniak zu Salpetersäure [8]) taucht auf.

Von allen Verfahren zur Darstellung von synthetischer Salpetersäure hat den größten praktischen Erfolg das Verfahren von Birkeland und Eyde aufzuweisen, das sich in den Händen der

---

[1]) Dr. ing. Oscar Boeters und R. Wolffenstein, D. R.-P. 189865; Zusatz: 191912. — [2]) D. R.-P. 188188. — [3]) D. R.-P. 186333 und 193696. — [4]) Siehe auch weiter unten. — [5]) D. R.-P. 186454, 187367, 193402. — [6]) D. R.-P. 189864. — [7]) Westdeutsche Thomasphosphatwerke Berlin, D. R.-P. 182297. O. H. U. Brünler und G. H. Kettler, D. R.-P. 185094. O. Bender, D. R.-P. 193402. — [8]) Nordyke and Marmon Company Indianopolis, D. R.-P. 189472.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskat-Kristiania befindet, die mit den ihren Zwecken dienenden Tochtergesellschaften eine mustergültige, von weitschauendem Blick geleitete Organisation darstellt. Während die erste Anlage in Notodden, deren Resultate aller Welt bekannt wurden, nur über 2000 P. S. verfügte, ist nun bereits auf Grund der dort gemachten Erfahrungen eine mit 40000 P. S. arbeitende Anlage erstellt und am 19. Oktober 1907 in Betrieb genommen worden. Norwegisches, schwedisches und insbesondere französisches Kapital ermöglichte der H.-E. Kvaelstofaktieselskat, noch weitergehende Einrichtungen vorzusehen.

Die Gesellschaft befindet sich im Besitz ausgedehnter Grundstücke und von Wasserkräften, deren endgültiger Ausbau 200000 P. S. liefern wird. Zunächst ist der Ausbau von weiteren 100000 P. S. projektiert und bereits in Angriff genommen. Das deutsche Kapital stand dieser Entwickelung zunächst ganz fern. Erst neuerdings hat sich der Concern Badische-Elberfeld-Agfa [1]) mit mehreren Millionen beteiligt. Gleichzeitig wurde eine nach dem Prinzip der Badischen arbeitende Versuchsanlage erbaut, und es dürfte vom Ausfall dieser Versuche abhängen, welches Lichtbogensystem bei den weiteren Bauten Verwendung finden wird. Wie diese Entscheidung auch fallen mag, die geniale Tat der norwegischen Erfinder wird unvergänglich in der Entwicklungsgeschichte der Chemischen Industrie weiterleben. Denn abgesehen von dem nicht zu unterschätzenden Gesichtspunkt, daß die weitere Vervollkommnung dieser Erfindung uns unabhängig von einem in beschränkter Menge vorliegenden Naturprodukte machen wird, ist das Imposante an dieser neuerstandenen Industrie das, daß sie frei von allem Hergebrachten sich ganz und gar an die natürlichen Ressourcen des Landes hält und auf alles verzichtet, was die dortigen Hilfsquellen nicht zur Verfügung stellen. Die Kohle ist aus dem Betriebe ausgeschaltet, und man staunt ob der Kühnheit, mit der die heißen salpetrigen Gase zur Heizung der Konzentrationskessel dienstbar gemacht werden. Wo bei uns säurefestes Steinzeug seine Rolle spielt, da tritt dort Granit und Quarz an seine Stelle. In kurzem ward eine eigene Technik für dieses Material ausgebildet, so daß heute nicht nur Tröge und Türme aus Granit dort stehen, sondern sogar Montejus und Ventilatoren aus diesem Material gemacht werden.

Auch in Deutschland wird von verschiedener Seite die Gewinnung des Salpeters aus Luft studiert [2]). Man scheint auch da und dort zu erfolgverheißenden Resultaten gekommen zu sein.

---

[1]) Interessengemeinschaft der Badischen Anilin- und Sodafabrik, der Farbenfabriken Friedr. Bayer u. Co. und der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — [2]) Dieses Jahrb. XVI, 344—347 (1906).



Die Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft G. m. b. H. Gelsenkirchen[1]) betreibt seit längerer Zeit bei Innsbruck eine Versuchsanlage zur Gewinnung von synthetischer Salpetersäure. Sie arbeitet ebenfalls im Hochspannungslichtbogen, der aber, im Gegensatz zu Birkeland und Eyde, nicht mit Magneten, sondern, wie schon oben angedeutet, mit Hilfe von Luftströmen verschiedener Geschwindigkeiten und Stärke ausgebreitet wird. Auf Grund der Resultate, die in der genannten Versuchsanlage erzielt wurden, hat die „Nitron"-Aktiengesellschaft für Luftstickstoffverwertung Gladbeck i. W. die Licenz auf die Patente[2]) der Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft erworben und in Innsbruck eine Anlage für 15000 P. S. erbaut, die im Herbst 1908 in Betrieb kommen soll.

Jene technischen Erfolge beleben natürlich in hohem Maße das Interesse an der theoretischen Bearbeitung des Gebietes. So sind auch wieder im Berichtsjahr eine Anzahl experimenteller Arbeiten über den Hochspannungslichtbogen erschienen. Nüranen und Le Blanc[3]), ferner A. Grau und F. Russ[4]) erhielten Ergebnisse, die auf die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der Stickstoffverbrennung im Lichtbogen hindeuten und also die bis jetzt übliche Auffassung, daß es sich bei der Stickoxydbildung in der Hochspannungsflamme um eine rein thermische Wirkung handle, bestätigten. Im Gegensatze hierzu machten Haber und König[5]) die bemerkenswerte Beobachtung, daß in kalten Bogen Ausbeuten erhalten werden, die beträchtlich höher sind, als das thermische Gleichgewicht erwarten läßt, daß also elektrische Wirkungen eine weitgehende Stickstoffoxydbildung herbeiführen, von der in den allgemein üblichen Anordnungen ein Teil unter Einstellung des thermischen Gleichgewichts der Zerstörung anheimfällt. Haber und König glauben deshalb, daß „nicht die Erzielung einer extremen Temperatur und die anschließende Abschreckung, sondern die Herstellung kalter Bogen die besten Ergebnisse erhoffen läßt".

Das andere Verfahren zur Luftstickstoffgewinnung, die von Frank und Caro ausgebildete Calciumcyanamidbildung gewinnt immer größere Verbreitung. Zwölf Fabriken im In- und im Auslande sind für diese Kalkstickstoffgewinnung eingerichtet oder noch im Bau begriffen. Allein die europäischen Anlagen ermöglichen, wenn sie sich einmal in vollem Betrieb befinden werden, eine Produktion von 40000—50000 Tonnen. Neben diesen nach den Patenten von Frank und Caro arbeitenden Fabriken existieren noch

---

[1]) Dieses Jahrb. XVI, 346 (1906). — [2]) D. R.-P. 180052, 180587, 180691, 182849, 184958, 186454, 187367, 193366, 193402, 196112, 196829, 198241. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 297. — [4]) Ibid., S. 345, 573. Siehe auch die sehr eingehende Arbeit: Brion, Hochspannungslichtbogen; ibid., S. 761. — [5]) Ibid., S. 725.

solche, die das Polzeniuszsche Verfahren ausüben, das auf der eigentümlichen Beobachtung fußt, daß Beimengung von Kochsalz und ähnlichen Zusätzen zum Calciumcarbid die Stickstoffaufnahme ganz wesentlich beschleunigt. Infolge dieser Beschleunigung wird die Durchführung des Prozesses ganz wesentlich erleichtert. Infolgedessen gelang es der das Verfahren besitzenden Gesellschaft für Stickstoffdünger Westeregeln sehr bald, recht beträchtliche Produktionen zu erreichen. Das Wesen jener eigentümlichen Beschleunigungswirkung aufzuklären, wurde eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt und zwar von Bredig [1]); Förster und Jakobi [2]); E. Rudolphi [3]); Bredig, Fraenkel und Wilke [4]); Polzeniusz [5]).

Die von Ottokar Serpek [6]) der technischen Verwertung zugeführte Stickstoffaufnahme durch Aluminiumcarbid hat eine weitere Ausbildung erfahren, die in zwei Zusatzpatenten [7]) zum Ausdruck kommt.

Tonindustrie. Es sei zunächst auf Erscheinungen allgemeineren Inhaltes hingewiesen. In dieser Beziehung sind zu nennen: Le Chateliers archäologisch-keramische Untersuchungen [8]); ferner die interessanten Mitteilungen des Direktors der kgl. sächs. Porzellanmanufaktur, Dr. Heintze [9]), über die Geschichte der Erfindung und die Verwendung des Porzellans, in denen er neben historischen Details die Technik einer neuen Scharffeuerdekoration schildert, die zur Herstellung großer Fliesengemälde Anwendung fand und im Hinblick auf ihre Wetterbeständigkeit weitgehende Beachtung verdient.

Über das wesentlichste Temperaturmeßinstrument der Tonindustrie, die Segerkegel, liegen Untersuchungen von Rothe und von M. Simonis vor. Rothe [10]) untersuchte die Kegel 4—20 und fand, daß zwar die Zunahme der Schmelztemperatur kein ganz regelmäßiges Intervall zeigt, daß aber das Schmelzen der Kegel selbst ziemliche Genauigkeit zeigt. Bei Kegel 14 war die Erweichungstemperatur bei den verschiedensten Versuchen so konstant (1410° C), daß er zur Kontrolle des Le Chatelier-Pyrometers dienen konnte. M. Simonis [11]) zeigte, daß die Erweichungstemperatur der Kegel 21—25 so nahe beieinander liegt, daß entsprechend dem in anderen Temperaturgebieten üblichen Intervall diese Kegel ausgeschaltet werden können. Im Einverständnis mit dem Tonindustrie-

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 69. — [2]) Ibid., S. 101. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 54, 170 (1907). — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 605. — [5]) Chem.-Ztg. 31, 958. — [6]) Dieses Jahrb. XVI, S. 347 (1906); D. R.-P. 181 991. — [7]) D. R.-P. 181 992, 183 702. — [8]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 517 (1907). — [9]) Ibid., S. 1554, 1585 (1907). — [10]) Sprechsaal 40 (1907). — [11]) Ibid., S. 71.

laboratorium in Berlin, das den Vertrieb der Segerkegel in Händen hat, entschloß sich infolgedessen die kgl. Porzellanmanufaktur Berlin, die Segerkegel 21—25 nicht mehr herzustellen.

Heyn [1]) schlägt vor, den Gehalt an Schamotte und Quarz in ungebrannten Tonmassen durch Ausfärbung der Tonsubstanz mit Methylenblau und kolorimetrischer Bestimmung des in der Lösung zurückbleibenden Farbstoffs festzustellen.

Die Rohmaterialien betreffend sind mehrere wertvolle Arbeiten erschienen. Selle [2]) lieferte eine treffliche Untersuchung, in der er die Kaoline des Halleschen Vorkommens als Verwitterungsprodukte der Quarzporphyre nachwies. Rieke [3]) machte interessante mikroskopische Beobachtungen an einem Kaolin, die sich in einer gleichzeitig erschienenen Arbeit von Glasenapp [4]) bestätigt finden. Glasenapp dehnte seine Beobachtungen auf die Veränderungen aus, die die Mikrostruktur der untersuchten Tone im Brande erleidet.

H. Hermann [5]) schrieb einen Aufsatz über die „Fundamentaleigenschaften der Tone", der, soweit frühere Ansichten über die Plastizität dargestellt und besprochen werden, ganz das Richtige trifft. Die Entwicklung der eigenen Anschauungen ist entgleist. Sie gründet sich auf einen einzigen unrichtig gedeuteten Versuch von Suida. Die Tatsache, daß es Hermann nicht gelang, kolloidale Kieselsäure in Tonen nachzuweisen, veranlaßt Rohland [6]), zwei Aufsätze zu veröffentlichen, in denen er sagt, diese Versuche bewiesen nichts, man hätte sie so und so anstellen müssen. Mir scheint, damit ist ebenso wenig bewiesen. Die Aufklärung dieses Gebietes, die von der größten Bedeutung für die Tonindustrie ist, gelingt nur durch ausgedehnte und gründliche experimentelle Forschung. Durch Schriftstellerei ist hier gar nichts zu erreichen.

Für die Zusammenstellung keramischer Massen ist wichtig die Untersuchung von Rieke [7]), in der der Einfluß von Magnesit auf Zettlitzer Kaolin bei gleichzeitiger Anwesenheit von Quarz systematisch untersucht ist, und zwar im Hinblick auf Schwindung, Porosität und Kegelschmelzpunkt. Arbeiten ähnlicher Art betreffen: Schmelzbarkeit von Kalk-Tonerde-Kieselsäuregemischen von Rieke [8]) und die Kegelschmelzpunkte von Gemischen aus Zettlitzer Erde, Quarz und Feldspat von M. Simonis [9]).

Über das Wesen und die Erzeugung von Craqueléglasuren schrieb E. Berdel [10]). Ebenso instruktiv ist ein —e— gezeichneter Aufsatz des Sprechsaales über Kristallglasuren [11]). Eine Zusammen-

---

[1]) Tonind.-Ztg. 31, 530 (1907). — [2]) Zeitschr. f. Naturwiss. Halle a. S. 79, 321—421 (1907). — [3]) Sprechsaal 40, 31 (1907). — [4]) Tonind.-Ztg. 31, 1167 (1907). — [5]) Chem. Ind. 30, 78 (1907). — [6]) Ibid., S. 637 (1907); Sprechsaal 40, 344 (1907). — [7]) Sprechsaal 40, 195, 207, 220 (1907) — [8]) Ibid., S. 593, 610. — [9]) Ibid., S. 390, 401. — [10]) Ibid., S. 61. — [11]) Ibid., S. 329.

stellung der Metallsalze, deren Lösung als flüssige Scharffeuerfarben Verwendung finden können, und Mitteilung über praktische mit ihnen erhaltene Resultate gab H. Zimmer[1]. Untersuchungen über Porzellanfarben stellte Muthmann[2] an und Petrik[3] studierte speziell die Konstitution des Pinkfarbkörpers.

Die besonderen Ansprüche, die die verschiedensten Zweige der chemischen Industrie an Schamottesteine stellen müssen, besprach C. Schärtler[4]. Dasselbe Thema wurde von W. Scheid[5] behandelt, der besonderen Wert auf die Dichte der Steine legt und über die Mittel zu ihrer Herstellung Angaben macht.

---

[1]) Sprechsaal 40, 85. — [2]) Liebigs Ann. 355, 144 (1907). — [3]) Sprechsaal 40, 361. — [4]) Chem. Ind. 30, 57. — [5]) Ibid., S. 155.

Technologie der Kohlehydrate.

Von

A. Herzfeld und **W. Rosenkranz.**

Zuckerfabrikation.

Literatur: Die beiden Grundschriften der Rübenzuckerfabrikation: Marggraf, Chemische Versuche, einen wahren Zucker aus verschiedenen Pflanzen, die in unseren Ländern wachsen, zu ziehen; Achard, Anleitung zum Anbau der zur Zuckerfabrikation anwendbaren Runkelrüben und zur vorteilhaften Gewinnung des Zuckers aus denselben; herausgegeben von Edmund O. v. Lippmann. Leipzig, Wilhelm Engelmann.

Römer u. Wimmer: Die Bedeutung der an der Rübenpflanze durch verschiedene Düngung hervorgerufenen äußeren Erscheinungen für die Beurteilung der Rübe und die Düngebedürftigkeit des Bodens. Staßfurt, Weicke.

Posts chemisch-technische Analyse, herausgegeben von Dr. Bernhard Neumann. II. Heft. Enthaltend Rübenzucker, Stärke, Dextrin, Traubenzucker, Bier, Wein, Essig und Holzgeist. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn.

Tabellen für Zuckerchemiker von J. Slaski, F. Wasilkowski und J. Slobinski, herausgegeben von A. Bukowinski und J. Slaski, Technisches Bureau in Kiew.

L'Analyse chimique en sucreries et raffineries de canne et de betterave. Par Ch. Fribourg, chimiste à la Société des Sucreries et Raffineries d'Egypte. Paris, H. Dunod et E. Pinat, éditeurs.

Beet Sugar Manufacture and Refining, vol. II, Evaporation, Graining and Factory Control by Lewis J. Ware. New York, John Wills and Sons. London, Chapman and Hall.

Die Zuckerindustrie, ihr Rohmaterial, ihre Technik und ihre wirtschaftliche Bedeutung von Chr. Grotewold. Stuttgart, Ernst Heinrich Moritz.

Biographisches. Die deutsche Zuckerindustrie hat im vergangenen Jahre den Verlust zweier bedeutender Männer zu beklagen gehabt, deren hohe Verdienste um die Industrie ihr Andenken nie verlöschen lassen werden. Am 10. November 1907 starb in Halle a. S. im Alter von 70 Jahren Dr. Bruno Drenckmann, von Geburt Magdeburger. Er hatte die technische und wissen-

schaftliche Entwickelung der Zuckerindustrie fast aus ihren Anfängen mitgemacht und durch eigene Tätigkeit gefördert. Seine große Erfahrung, sein praktischer Blick im Verein mit der unbedingten Zuverlässigkeit der von ihm durchgeführten Analysen machten ihn zu einem vielgesuchten und weitbekannten Gutachter.

Am 18. Dezember starb infolge eines Herzschlages Dr. A. Rümpler in Breslau, geboren 1844 zu Wenden bei Erfurt. Nachdem er sich längere Zeit als Assistent und Leiter der praktischen Zuckerfabrikation gewidmet hatte, lebte er in Breslau ganz seinen wissenschaftlichen Neigungen; als deren erste Frucht entstanden „Die Nichtzuckerstoffe der Rübe in ihren Beziehungen zur Zuckerfabrikation" (1898). Im Auftrage der Verlagsbuchhandlung von Parey bearbeitete er „Stohmanns Handbuch der Zuckerfabrikation" (1899), im Auftrage von Friedr. Vieweg u. Sohn für die Neuauflage des Muspratt die Abteilung Rübenzuckerfabrikation. Historische Archiv- und Quellenstudien legte er in seinem Werk „Die Rübenzuckerindustrie in Schlesien vor 100 Jahren" nieder. Die letzten Arbeiten, die ihn beschäftigten, betrafen die Absorptionsfähigkeit von kieselsäurehaltigen Mineralien für Kali und eine Ergänzung seines Werkes über die Nichtzuckerstoffe. Inmitten dieser Arbeit traf ihn der Tod.

Landwirtschaft. Über die Bedeutung der Nitrifikation für Kulturpflanzen berichtet Prof. W. Krüger[1]. Aus der Arbeit ist zu entnehmen, daß die Rübe den Salpeterstickstoff besser als Ammoniakstickstoff verwertet, und besonders wird die Entwickelung ihres Wurzelkörpers durch die Gegenwart von Salpetersäure gefördert. Die Rübe nimmt nach demselben Verfasser, ebenso wie die meisten Getreidearten, den Chilesalpeter in seiner Gesamtheit auf; die ammoniakliebende Kartoffel dagegen spaltet ihn und läßt das Natron im Boden zurück. Einseitige Stickstoffdüngung erhöht nach Andrlik[2] die Menge des schädlichen Stickstoffs in der Rübe, insbesondere bei Trockenheit kann derselbe auf das Doppelte und Dreifache des Normalen ansteigen. Stallmist dagegen wirkt weit weniger ungünstig. Bei günstigem Wetter ist die Anwendung von Kali und Phosphorsäure bis zu einem gewissen Grade ausgleichend. Langjährige Topf- und Feldversuche lehren nach Römers und Wimmers ausführlicher, mit zahlreichen Tafeln und Tabellen belegten Mitteilung[3], daß die Pflanzen auf jede abnorme Abweichung von den üblichen Ernährungsbedingungen durch ganz

[1]) Arbeiten d. Agrikulturchem. Versuchsanstalt Halle 2, 61, 1906; siehe auch Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 57, 798, 1907. — [2]) Zeitschr. f. Zuck.-Ind. in Böhmen 31, 277, 1907. — [3]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 57, 1. 1907.



bestimmte Veränderungen reagieren, so daß bei genauer Kenntnis dieser Veränderungen der Landwirt in die Lage versetzt wird, rechtzeitig und nutzbringend einzugreifen, sofern er bei ihrer Beurteilung nicht kritiklos verallgemeinert und die nötige Vorsicht walten läßt. Die am Schlusse der Arbeit zusammengefaßten Ergebnisse betragen allein acht Seiten. Wir heben aus ihnen folgendes hervor: Stickstoffmangel bewirkt hellgrüne Färbung der Blätter, oft mit rötlich gefärbten Rändern. Vor dem Absterben werden die Blätter gelb, und zwar um so dunkler, je grüner die Blattfarbe war. Schließlich vertrocknen sie mit hellbrauner Farbe, die nun um so heller ist, je heller das frische Blatt gefärbt war. Beim eintretenden Kalimangel wird das Blattgrün nicht heller, sondern eher dunkler, die Blätter nehmen lebhaften Glanz an und werden dann gleichsam durchscheinend. Vor dem Absterben wird das Blatt nicht gelb, sondern bekommt gelbe, dann braune Stellen. Bei starkem Phosphorsäuremangel bekommen die Blätter oft unvermittelt an den Rändern unregelmäßig geformte größere oder kleinere dunkelbraune Stellen, die sich allmählich ausbreiten. Das Blatt vertrocknet stets ohne Übergang in Gelb mit dunkelbrauner, schwarzbrauner oder schwarzgrüner Farbe.

Die von der Rübe im ersten Wachstumsjahr aufgenommenen und verbrauchten Nährstoffe suchten Strohmer, Briem und Fallada[1]) zu bestimmen. Zur Bildung von 400 dz frischer Rübenwurzeln mit etwa 20 Proz. Zucker bzw. 100 dz Trockensubstanz waren 121 kg Stickstoff, 118 kg Kali und 36 kg Phosphorsäure nötig, also bedeutend geringere Mengen, als in der Hofmannschen Zusammenstellung[2]) angegeben. Die größte Nährstoff- und insbesondere Kaliaufnahme fällt mit der größten Zuckerbildung zusammen, doch enthielt die geerntete Pflanze nicht alles zur Produktion nötige Material, so daß also ein Teil des Nährstoffs wieder ausgeschieden zu werden scheint.

Andrlik[3]) konnte in seinen Versuchen als Mindestverbrauch an Stickstoff pro Hektar bei 400 dz Ernte 140 kg feststellen, ein Verbrauch, der allerdings nur im günstigsten Falle zu erreichen ist. Die Ergebnisse ihrer Arbeit über den Nährstoffverbrauch der Samenrüben, Mutterrüben und Stecklinge im Verlauf des zweiten Wachstumsjahres legten Andrlik, Urban und Stanek in einer ausführlichen durch zahlreiche Tabellen und Assimilationskurven erläuterten Mitteilung[4]) nieder.

Nach Saillards Ansicht ist der Zuckergehalt der Rübe abhängig vom Kaligehalt und steht im umgekehrten Verhältnis zum

---

[1]) Österreich-Ungarische Zeitschr. f. Zuck.-Ind. u. Landwirtschaft 36, 207 (1907). — [2]) Dieses Jahrb. XIV, S. 392 (1904). — [3]) Zeitschr. f. Zuck.-Ind. in Böhmen 31, 149 (1906/07). — [4]) Ibid. 32, 1 (1907/08).

Natrongehalt. Auch Andrlik und Urban[1]) fanden, daß, je mehr gleichzeitig Kali und Stickstoff auf einen Teil Natron entfällt, die Rüben um so zuckerreicher waren und daß ferner oft, wenngleich nicht immer, zuckerreichere Rüben auf einen Teil Natron mehr Kali enthielten als zuckerärmere. Strakosch[2]) bestätigt durch seine Untersuchung über den Kohlehydratstoffwechsel der Rübe die Ansicht von Briem und Strohmer[3]), daß Rohrzucker bereits im Blatt fertig gebildet wird und als solcher in die Wurzel wandert. Die Dextrose ist die primäre Zuckerart, die in dem Blattnerv möglicherweise eine teilweise Umlagerung in Lävulose erfährt. Jedenfalls entsteht Rohrzucker später als Dextrose und Lävulose. Seine Bildung ist an die Mithilfe des Lichtes gebunden.

Die Wirkung des Abblattens, über die an dieser Stelle mehrfach auf Grund früherer Arbeiten berichtet ist[4]), studierten von neuem Andrlik und Urban[5]). Auch sie fanden, daß unter allen Bedingungen, ob früh oder spät, stark oder schwach abgeblattet wurde, stets ein geringeres Wurzelgewicht resultierte als bei gesunden Rüben. Auch der Zuckergehalt sank im allgemeinen mit der Stärke der Entblattung, wenn auch in Fällen geringerer Entblattung 0,4—0,5 Proz. Zucker mehr gefunden wurden. Dicksaft aus entblatteten Rüben zeigte geringere Reinheit. Die Wurzeln solcher Rübenpflanzen waren stickstoffärmer als nicht abgeblattete.

C. Neuberg[6]) gelang die Spaltung der Raffinose mittels Emulsins bei Brutschranktemperatur in Galaktose und Rohrzucker. Diese Spaltung, die vielleicht noch technischer Verwertung fähig ist, stützt nach Ehrlich[7]) sehr die von Herzfeld ausgesprochene Hypothese, daß Raffinose in der Rübe aus Rohrzucker und aus der aus gelösten Pektinstoffen abgespaltenen Galaktose entsteht, vermutlich unter Einwirkung eines Enzyms von dem Emulsin entgegengesetzter Wirkung. Über die die Wurzelform bedingenden Wachstumsfaktoren sprach M. Hollrung auf der Generalversammlung des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie[8]). Die Verteilung des Zuckers und Nichtzuckers in der Wurzel suchte J. Urban durch Zerlegung der Rübe in drei Horizontalschnitte und in drei kegelförmig übereinander passende Schnitte des Kopfes und des Rumpfes und Analyse dieser Teile zu ermitteln. Die Menge des organischen und anorganischen Nichtzuckers steigt von der Spitze der Wurzel zum Kopf. Nur Kali ist im mittleren Teile am geringsten, Phosphorsäure in allen Teilen gleichmäßig vor-

[1]) Zeitschr. f. Zuck.-Ind. in Böhmen 32, 208 (1907/08). — [2]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 57, 1097 (1907). — [3]) Dieses Jahrbuch XVI, S. 351 (1906). — [4]) Ibid. XV, S. 381 (1905); ibid. XVI, S. 351 (1906). — [5]) Zeitschr. f. Zuck.-Ind. in Böhmen 31, 710 (1907). — [6]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 57, 440 (1907). — [7]) Die Deutsche Zuck.-Ind. 32, 85 (1907). — [8]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 57, 805 (1907).

handen. Bei der konzentrischen Untersuchung der Rübe fand sich im mittelsten Teil am meisten Zucker und am wenigsten Nichtzucker. Weniger Zucker ist im inneren Teil, am wenigsten war in den äußeren, jüngsten Schichten enthalten. Betaïn findet sich am wenigsten in der Mitte, Natron im äußeren Teile der Rübe.

Die Verteilung der Katalasen in der Rübenwurzel schwankt nach Stanek[1]) nicht nur zu verschiedenen Zeiten, sondern auch während einer bestimmten Vegetationsperiode, doch steigen sie im großen und ganzen an Menge und Wirksamkeit gegen Kopf und Oberfläche. E. Bourquelot[2]) hält den Rohrzucker für ein notwendiges Produkt des Stoffwechsels chlorophyllhaltiger Pflanzen, der zu seiner Nutzbarmachung durch gleichzeitig vorhandenes Invertin hydrolysiert wird; denn es gelang ihm, Rohrzucker in 44 Pflanzenspezies, d. h. in allen von ihm untersuchten Arten — ohne Ausnahme — mit Hilfe von Invertin nachzuweisen. Schubart[3]) konnte die Angaben Rimpaus, Hollrungs und Wilfahrts bestätigen, daß es gelingt, das Schoßen der Rübe auf ein Minimum zu beschränken, wenn man alle zur Schoßbildung neigenden Familien sorgfältig ausmerzt.

Für die chemische Selektion des Zuckerrohres tritt J. D. Kobus[4]) ein, weil auch beim Rohr Zuckergehalt und Erntegewicht korrelativ zunehmen und gemeinsam vererblich sind. Stecklinge vom nach Stengelgewicht selektierten Rohr kann man bereits nach 30 Wochen wieder selektieren und auf diese Weise in kurzer Zeit so große Mengen ausgesucht guten Rohres erhalten, daß ein Mehrertrag von 10 Proz. möglich ist. Parallel mit dieser Selektion erfolgt Aufbesserung durch Samenzucht und systematische Kreuzung, wobei bis 1,5 höherer Zuckergehalt und Gewichtszunahme von 21 Proz. erreicht wurde.

Über die im Jahre 1906 beobachteten Rübenkrankheiten berichtet Hollrung[5]). Schander[6]) konnte für Ostpreußen die Ansichten Hollrungs im wesentlichen bestätigen. Nach den Untersuchungen der Königlichen Biologischen Anstalt[7]) können wurzelbrandige Rüben bei passender Witterung häufig schon in der ersten Sommerhälfte vollkommen ausheilen, bleiben aber im Gewicht um etwa 80 Proz. hinter den normalen zurück. Kandierung des Saatgutes mit Calciumcarbonat oder Behandlung mit Bordeauxbrühe blieb wirkungslos, ohne daß die Versuche als abgeschlossen bezeichnet werden können. Beim Kalken der Äcker mit Scheideschlamm war der Erfolg zweifelhaft, mit Ätzkalk wurden günstige Ergebnisse erzielt, auch gegen Wurzelschorf bewährt sich Ätzkalk.

[1]) Zeitschr. f. Zuck.-Ind. in Böhmen **31**, 214 (1906/07). — [2]) Arch. d. Pharm. **245**, 164. — [3]) Centralbl. f. d. Zuck.-Ind. **16**, 144 (1907/08). — [4]) Ibid., **15**, 1049 (1906/07). — [5]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. **57**, 519 (1907). — [6]) Blätter f. Zuckerrübenbau **14**, 113 (1907). — [7]) Ibid., S. 204.

Herz- und Trockenfäule wurden abermals als nicht parasitär erkannt. Bezüglich des Gürtelschorfes der Rübe schließt sich auch Stift[1]) der Meinung Hollrungs an, der ihn als Wurzelbrand bereits ausgewachsener Rüben auffaßt. Jedenfalls aber trifft die von Krüger vermutete Verursachung durch Enchytraeiden in keinem Falle zu. Der an allen Teilen der Rübe, vornehmlich aber am Kopf auftretende Pustelschorf scheint nach Faber[2]) durch Busses bact. scabiegenum oder durch eine diesem nahe verwandte Form verursacht zu werden. Die Weißblätterigkeit der Zuckerrübe (Albicatio) untersuchte Oskar Fallada[3]). Diese Krankheit verändert die chemische Zusammensetzung der Blätter derart, daß mit einer Erhöhung des Wassergehaltes eine Verminderung der organischen Substanz bei gleichzeitiger relativer Vermehrung des Eiweißes und insbesondere der nicht eiweißartigen Stickstoffsubstanzen einhergeht. Es entsteht ferner eine Erhöhung des Kalis und des Phosphorsäuregehaltes. Über eine eigenartige, in Californien auftretende Rübenkrankheit, dem Beet Blight (Rübenmehltau), berichtet Dr. A. Wilhelmj[4]). Die Blätter der von dieser Krankheit befallenen Pflanze werden dunkelgrün, auch gelb, und sind stark gekräuselt. Das Rübenfleisch erscheint stark dunkel gefärbt oder häufig mit schwarzen Ringen durchsetzt. Die Rübe treibt viel Nebenwurzeln. Praktische Versuche ergaben, daß in feuchtem Boden gepflanzte Rüben, die durch Regengüsse in den ersten Wachstumsperioden dauernd feucht gehalten wurden, ebenso wenig erkrankten, wie Rüben, die direkt nach einem Regen gepflanzt waren und ohne Regen blieben. Starke Erkrankungserscheinungen konnten festgestellt werden an Rüben, die in wenig feuchtem Boden keimen mußten, in der Anfangszeit trockenes Wetter durchmachten und dann starken Regen erhielten. Aufklärung ergab die chemische Untersuchung der Rüben, welche zeigte, daß Rüben und Rübenblätter sich von gesunden durch bedeutend höheren Gehalt an Tonerde, Kali, Phosphorsäure, Magnesia und Kieselsäure unterscheiden, eine Folge des teilweise noch jungfräulichen Bodens in Kalifornien, d. h. des Nahrungsüberschusses, der die Pflanze zwingt, in trockenen Zeiten wasserhaltige Salze, z. B. Silikate, aufzunehmen; man hat es also gewissermaßen mit Verdauungsstörungen der Zuckerrübe zu tun. Diese Beobachtung bestätigt die Ansicht Herzfelds, daß der Grund für die Erniedrigung des Aschengehaltes der Rübe nicht am Rübensamen, wie Rümpler meint, liegt, sondern an der stetig fortschreitenden Verbesserung des Bodens. Eine erfolgreiche Bekämpfung des Zuckerrohrbohrers,

[1]) Blätter für Zuckerrübenbau 14, 151 (1907). — [2]) Wochenschr. d. Centralvereins d. Rübenzucker-Ind. in Österreich-Ungarn 45, 149 (1907). — [3]) Österr. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. u. Landwirtsch. 36, 621 (1907). — [4]) Zeitschrift d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 57, 423 (1907).

Diatraea saccharalis, läßt sich durch eintägiges Eintauchen der Stengel in Kalkwasser erreichen [1]).

W. Schneidewind, O. Meyer und H. Frese [2]) stellten Versuche über die Wirkung frischer Gründüngungspflanzen, wie Erbsen, Bohnen, Wicken und Rübenkraut, im Vergleich zum Salpeter an. Die Ausnutzung des im Rübenkraut enthaltenen Stickstoffs stellte sich auf 36,2 Proz. Wird der Salpeterstickstoff, der zu 82,6 Proz. ausgenutzt wurde, gleich 100 gesetzt, so betrug die Ausnutzung des Gründüngungsstickstoffs des Rübenkrautes im Mittel 42 Proz. des Salpeterstickstoffs. Untersuchung verschiedener Scheideschlammsorten führten W. Gabel [3]) zu dem Resultat, daß nach dem Niessenschen Verfahren vergorener Schlamm andere Schlammsorten betreffs des Gehaltes an Stickstoff und Phosphorsäure bedeutend übertrifft, eine Bestätigung der Vermutung Herzfelds, daß die bei der Gärung in hohem Maße vermehrten Lebewesen einen Teil des Stickstoffs der Abwässer assimilieren und ihn dadurch in eine mit Kalk fällbare Form überführen. Ähnlich ist auch die Aufspeicherung der Phosphorsäure zu erklären. Der Futterwert der Zuckerschnitzel [4]) wurde von Honcamp [5]) von neuem durch Fütterungsversuche an Hammeln festgestellt. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß von 100 kg Zuckerschnitzeln 5,1 kg Rohproteïn, 9,9 kg Rohfaser und 69,7 kg stickstofffreie Extraktstoffe verdaut werden. Hieraus berechnet sich für die Zuckerschnitzel ein Stärkewert nach Kellner von 58,9 und ein Geldwert von 10 ℳ pro Doppelzentner. Schneidewind und Meyer [6]) hatten Zuckerschnitzel mit 8 ℳ, Prof. Lehmann-Berlin [7]) mit 7,45 ℳ, bei den hohen Futterpreisen des verflossenen Jahres jedoch mit 9,95 ℳ bewerten können. Völtz [8]) hält es durch seine Versuche — entgegen Kellner — für bewiesen, daß der Stickstoffbedarf erwachsener Wiederkäuer ebenso wie durch Proteïn durch die Amidsubstanzen der Melasse gedeckt werden kann. Diese Ergebnisse decken sich mit denen von Lehmann (1897) und Müller (1906) und teilweise auch von Strusieviez (1905).

Kindervater [9]) macht darauf aufmerksam, daß Ludwig Lüders, emer. Kantor in Braunschweig, 1859 als Lehrer in Leiferde die Rübendrillmaschine ersann, um dem steten Fehlen der Kinder in der Schule entgegenzuwirken, da die Aussaat damals nur durch Kinder geschah. Die Maschine wurde 1860 erprobt und prämiiert

[1]) Journal des fabricants de sucre 48, 2 (1907). — [2]) Arb. d. Agrikulturchem. Versuchsanstalt Halle 2, 79 (1906). — [3]) Zeitschrift d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 57, 889 (1907). — [4]) Dieses Jahrbuch XVI, S. 357 (1906). — [5]) Deutsche Landwirtschaftliche Presse 34, 51 (1907). — [6]) Illustr. Landwirtschaftl. Ztg. 26, 785 (1906). — [7]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 57, 681 (1907). — [8]) Ibid., S. 681. — [9]) Blätter f. Zuckerrübenbau 14, 83 (1907).

und seitens der Heckuerschen Maschinenfabrik in Braunschweig gebaut.

Betrieb. Nach Erlbeck[1]) bedient man sich in einer belgischen Fabrik einer Art Mammut-Pumpe zum Heben der angefahrenen Rüben. Nach Fölsche[2]) gewährt die Mammut-Pumpe in diesem Falle eine große Betriebssicherheit bei schonendem und gründlichem Waschen der Rüben.

Herzfeld[3]) hielt einen Vortrag über Verbesserungen der Diffusionsarbeit, indem er kurz die Verfahren von Naudet, Beutnagel, Hille, Pfeiffer, Claassen und Girke sowie das Steffensche Brühverfahren und das Verfahren nach Hyros-Rak[4]) besprach. Letzteres, das nunmehr auch in Schafstädt eine Kampagne bei 12000 dz täglicher Rübenverarbeitung zur vollsten Zufriedenheit gearbeitet hat, wurde von Stift[5]) und namentlich von Andrlik, Stanek und Urban[6]) sowie von Strohmer und Fallada[7]) eingehend geprüft. Die Vorteile des Verfahrens liegen namentlich darin, daß bei normaler Auslaugung der Schnitzel hohe Saftdichte bei mindestens 0,5 Proz. höherem Quotienten, ausgelaugte Schnitzel von mindestens 20 Proz. Trockensubstanz erzielt werden, während der Wasserverbrauch maximal 40 Proz. vom Rübengewicht beträgt und die Abfallwässer vollständig fortfallen.

Das Steffensche Brühverfahren stimmt nach Ragot[8]) mit dem Posoz 1869 patentierten und 1872/73 in der Fabrik Sermaize im Betriebe erprobten Verfahren insofern überein, als es ebenfalls eine kurze Erhitzung der Rübenscheiben mit Saft in einem Brühtrog vornimmt, unterscheidet sich jedoch im weiteren Verlauf der Arbeit von ihm, da Posoz die Gewinnung des gesamten Zuckers anstrebt. Diese Arbeit gibt dem Referenten der Chemiker-Zeitung[9]) Gelegenheit, darauf hinzuweisen, daß der Gedanke einer kurzen Erhitzung von Rübenscheiben mit Wasser oder Saft auf hohe Temperaturen schon Dombasle (namentlich 1841), Reichenbach (1838) und Heidekampf ausgesprochen und unter Benutzung von Brühtrögen praktisch verwirklicht worden ist, ja in seinen ersten Anfängen auf Achard zurückgeführt werden kann. Das Steffensche Brühverfahren wurde seitens einer Kommisson des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie einer vergleichenden Untersuchung mit dem alten Diffusionsverfahren unterzogen, zu dem die Firma Pfeiffer u. Langen, G. m. b. H., in dankenswerter Weise ihre

[1]) Zeitschr. f. Zuck.-Ind. in Böhmen **31**, 521 (1907). — [2]) Centralbl. f. d. Zuck.-Ind. **16**, 175 (1907). — [3]) Deutsche Zuck.-Ind. **32**, 36 (1907). — [4]) Dieses Jahrb. XIII, S. 372 (1903) und XV, S. 384 (1905). — [5]) Deutsche Zuck.-Ind. **32**, 57 (1907). — [6]) Zeitschr. f. Zuck.-Ind. in Böhmen **31**, 284 (1907). — [7]) Österr.-Ung. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. **36**, 358 (1907). — [8]) Journal des fabricants de sucre **48**, No. 22 (1907). — [9]) Repert. d. Chem.-Ztg. **31**, 290 (1907).

Zuckerfabrik in Elsdorf i. Rheinld. zur Verfügung gestellt hat. Der Kommissionsbericht[1]) ergab das überraschende Resultat, daß mit dem Brühverfahren 0,67 Proz. Zucker mehr gefunden wurden als nach dem Diffusionsverfahren und 0,48 Proz. mehr als überhaupt Zucker eingeführt worden war. Dieses Resultat rief in der gesamten Fachpresse eine außerordentlich lebhafte Debatte hervor und ist nach Herzfeld[2]) nur durch das abnorm schlechte Rübenmaterial zu erklären, das während des Brühversuches nach Steffen verarbeitet wurde. Hierzu kamen noch geringere andere Fehler, wie Überspringen der Rüben an den Rübenwagen, Einfluß des aus dem Brühtrog aufsteigenden Brüdens und fehlerhafte Bestimmung des Zuckergehaltes in den Scheiben durch die kalte wässerige Digestion sowie des Zuckers in den Trockenschnitzeln. Neuere Versuche in Elsdorf[3]) ergaben, daß bei gutem Rübenmaterial und exakter Probenahme ein Unterschied zwischen den Scheiben und Schnitzeln hinsichtlich des Zuckergehaltes nicht besteht und daß ferner eine wesentliche Zuckerzerstörung beim Trocknen der Pressschnitzel in einem Büttner u. Meyerschen Ofen nicht stattfindet.

Die Ansicht Gonnermanns, daß die Dunkelfärbung der Rübensäfte durch einen Gehalt an Tyrosin und Homogentisinsäure bedingt sei, konnte G. Schulze[4]) nicht bestätigen, denn Tyrosin fand sich nur in sehr geringer Menge, Homogentisinsäure aber gar nicht. Die Dunkelfärbung ist vielleicht durch mehrere Saftbestandteile verursacht, und verschiedene Beobachtungen machen die Mitwirkung eines Enzyms und zwar einer Oxydase wahrscheinlich. Gonnermann verläßt ebenfalls auf Grund neuerlicher Untersuchungen[5]) seine erste Theorie und glaubt nunmehr, daß durch die Einwirkung von Tyrosinase auf Tyrosin Brenzkatechin entsteht, die im Verein mit den im Saft vorhandenen Ferrosalzen und übertragender Mitwirkung der Tyrosinase als Oxydase die Dunkelfärbung des Saftes bewirkt. Es gelang ihm, aus dem Rübensaft in geringer Menge eine Substanz zu isolieren, die als Brenzkatechin identifiziert werden konnte. Daude[6]) beschreibt in einem längeren Artikel, zum Teil an der Hand von Zeichnungen, Apparate und Verfahren zur Scheidung und Saturation von Rübensäften.

R. Gans, dem es gelang, durch Schmelzen von Tonerdesilikaten mit Alkali oder Alkalicarbonaten unter Zusatz von Quarz[7]) wasserbeständige künstliche Aluminiumsilikate zu erzeugen, nahm mit diesen frühere Versuche von Rümpler[8]), Harms und Köhler

[1]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 57, I, 146 (1907). — [2]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 57, 821 (1907). — [3]) Ibid., S. 1110. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 50, 508 (1907). — [5]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 57, 1008 (1907). — [6]) Ibid., S. 530. — [7]) D. R.-P. 186630 vom 24. Februar 1906 und Zusatzpatent 192156 vom 4. Juli 1906. — [8]) Dieses Jahrb. XIII, S. 373 (1903).

wieder auf, durch Filtration über derartige Zeolithe Zuckersäften die Alkalien durch Austausch gegen Kalk zu entziehen[1]), doch zeigten ausgedehnte Versuche, die Claassen[2]) ausführte, daß nur die Hälfte der Alkalien der Säfte durch Kalk ersetzt wurde, daß aber die kalkreichen Säfte beim Verkochen starkes Schäumen und infolge ihrer hohen Viskosität in erheblichem Maße die Erscheinung des Schwerkochens zeigten.

Zuew-Charkow[3]) studierte das Verhalten der Raffinose bei der Scheidung und zieht aus seinen Versuchen den Schluß, daß sich durch die Einwirkung von Calciumoxyd auf wässerige Raffinoselösungen in geringen Mengen ein sehr wenig lösliches Calciumraffinosat bildet, daß aber außer diesem auch noch ein leicht lösliches Salz entsteht.

Dr. R. Stutzer ließ sich ein Verfahren zur Reinigung[4]) von Zuckersäften mittels Kalk und Kieselgur schützen, wodurch einerseits bei der Scheidung erheblich an Kalk gespart, andererseits eine erhöhte Ausscheidung der Eiweißstoffe erreicht werden soll. Nach neueren Angaben des Erfinders sind zur Scheidung nur 0,5—1 Proz. Kalk in Verbindung mit 0,05 Proz. Kieselgur nötig.

Beim genaueren Verfolgen des Verlaufes der Alkalität während des Verkochens mit Kohlensäure saturierter Säfte fand Weisberg[5]), daß statt der erwarteten Alkalitätsverminderung eine Alkalitätssteigerung eintrat, eine Erscheinung, die vor ihm schon Pellet, Andrlik und Nowakowski beobachteten und deren Ursache Weisberg in der zu weit getriebenen Saturation fand, da man in Frankreich häufig bis zur Bildung von Bicarbonaten aussaturiert, deren Alkalität von Phenolphtaleïn nicht angezeigt wird, die aber durch das Verkochen zu phenolphtaleïnalkalischen Carbonaten aufgespalten werden. Da bei der jetzt allgemein eingeführten Schwefelung der Säfte sich nennenswerte Mengen Sulfite in der Melasse anhäufen können, untersuchte Saillard[6]), der bis 1,1 Proz. SO_2 in der Melasse fand, den Einfluß neutralen Kalium- und Natriumsulfits auf die Löslichkeit des Zuckers in Wasser und auf die Viskosität von Zuckerlösungen. Er fand, daß bei den in Betracht kommenden Temperaturen und Konzentrationen die Sulfite zwar die Viskosität erhöhen, ohne jedoch die Löslichkeit des Zuckers zu beeinflussen, daß jedoch Sulfite enthaltende Säfte besser kristallisieren. Alkalicarbonate wirken zwar weniger viskositäts-

---

[1]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 57, 206 (1907). — [2]) Ibid., S. 931. — [3]) Centralbl. f. d. Zuck.-Ind. 16, 319 (1907/08). — [4]) D. R.-P. 185655 vom 29. Januar 1905. — [5]) Bulletin de l'association d. Chim. d. Distillerie et de Sucreries 24, 1507 (1907). Übersetzung in der Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 57, 993 (1907). — [6]) Supplement à la Circulaire hebdomadaire du Syndicat des fabricants de sucre 1907, No. 961.

erhöhend, zeigen sich dagegen im übrigen nachteiliger, so daß also Viskositätsmessungen allein keinen Maßstab für die Kristallisationsfähigkeit eines Saftes abgeben.

Über die Bleichwirkung des in der Zucker-Industrie viel gebrauchten Hydrosulfits auf Karamel und auf die beim Erhitzen von Rohzucker entstehenden intermediären Farbstoffe berichtet A. Herzfeld[1]) nach Versuchen von Schneider. Aus den in umfangreichen Tabellen niedergelegten Resultaten ist mitzuteilen, daß die verschiedenen Karamelfarbstoffe nicht unempfindlich gegenüber der reduzierenden Wirkung des Hydrosulfits sind. Alle werden mehr oder weniger stark aufgehellt, und zwar sowohl in alkalischer wie in saurer Lösung. Hydrosulfit erweist sich also der schwefligen Säure weit überlegen. Die Aufhellung ist mehr oder weniger beständig. Stark gefärbte Lösungen dunkeln stärker und schneller nach als helle. Bestimmte Gesetzmäßigkeiten und feste Beziehungen zwischen der Wirkung des Hydrosulfits und der chemischen Natur der angewandten Karamelkörper haben sich nicht ermitteln lassen.

Claassen hat auch in diesem Jahre das Ablauf- und Preßwasser in die Diffusionsarbeit zurückgenommen[2]) und die Ergebnisse des Vorjahres[3]) bestätigt gefunden. Voraussetzung für den sicheren Verlauf einer solchen Arbeit ist, daß die Abwässer in der richtigen Weise von der Pülpe befreit, auf Temperaturen von 50 bis 60° gehalten werden und nur möglichst kurze Zeit außerhalb der Batterie bleiben.

Kolkwitz und Ehrlich[4]) berichten über die Ergebnisse von sechs Elbreisen, die sie unternahmen, um festzustellen, ob das Wasser der Elbe noch bis Hamburg unangenehme Geruchs- und Geschmacksveränderungen zeige, die von Zuckerfabrikabwässern herrühren konnten. Das Gesamtergebnis dieser mehrjährigen Untersuchungen läßt sich dahin zusammenfassen, daß in den Jahren 1903 bis Anfang 1907 ernsthafte Kalamitäten, welche auf schlechte Beschaffenheit des Flußwassers zurückzuführen gewesen wären, nicht zu beobachten waren. Diese Wahrnehmungen beziehen sich sowohl auf die Zustände im Sommer und Winter als auch auf diejenigen bei niedrigem, mittlerem und hohem Wasserstande, aber nicht auf den Zustand einer sich über den ganzen Verlauf der Elbe ausdehnenden Eisdecke.

Bei geringwertigen Muskovaden beobachteten Watts und Tempany[5]) zuweilen in den ersten Wochen ein Ansteigen der

---

[1]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 57, 1088 (1907). — [2]) Ibid., S. 525. — [3]) Dieses Jahrb. XVI, S. 360 (1906). — [4]) Mitteil. aus der Kgl. Prüfungsanst. f. Wasservers. u. Abwasserbeseitigung 1907, S. 1—110. — [5]) Deutsche Zuck.-Ind. 32, 131 (1907) nach Westindian Bull. VII, No. 3 (1906).

Polarisation und nachheriges Fallen, während das Reduktionsvermögen gleichmäßig zurückgeht; da die Erscheinung ausbleibt, wenn die Zucker sterilisiert werden, so scheint die Wirkung von Mikroben in Betracht zu kommen.

Über Froschlaichbildung in Saccharose haltenden Flüssigkeiten berichtet E. Zettnow[1]), der aus seinen Stämmen im letzten Jahre zwei genauer untersuchte.

Neuerdings ist man bestrebt, auch die Abgase der Schnitzeltrocknung zu verwerten, dahingehende Vorschläge machten W. Greiner[2]), S. von Ehrenstein[3]) und Ringler[4]).

Analyse, Chemie des Zuckers. Die von Steffen vorgeschlagene Methode der Rübenuntersuchung durch Brühen größerer Mengen Rübenscheiben mit heißem Wasser gibt nach Schoene[5]) bei nachweislich gleichem Material mit der Extraktionsmethode gut stimmende Resultate. Doch bestätigen nach Herrmann[6]) diese Versuche nur, daß die Angaben Steffens bezüglich des Überzuckers und der Zuckerzerstörung in Schnitzeln an der Luft irrtümlich sind, eine analytische Bedeutung kommt ihnen nicht zu. H. Pellet, der sich bekanntlich um die Ausbildung und Verbreitung der Methode der kalten wässerigen Digestion namentlich in den letzten Jahren besonders bemüht hat, geht infolge der Elsdorfer Versuche auf die Methode der heißen wässerigen Digestion zurück[7]).

Sellier[8]) macht darauf aufmerksam, daß das Glutamin in seiner optisch-aktiven Form einen Einfluß auf die Polarisation ausüben kann, mit dem man bisher nicht gerechnet hat. Zscheye[9]) schloß aus den Resultaten der Elsdorfer Versuche, daß Rohsaft auf Rübenbrei anders einwirkt als reines Wasser und stellte deswegen Digestionsversuche mit Rübenbrei an, bei denen er als Digestionsflüssigkeit Salzlösungen benutzte. Die auf diesem Wege erhaltenen höheren Polarisationen sucht er damit zu erklären, daß in der Rübe linksdrehende Stoffe vorhanden seien, die bei der Behandlung mit Rübensaft oder Salzwasser ihr Digestionsvermögen verlieren. Einen Nachweis, daß die von ihm erhaltenen höheren Polarisationen wirklich von Zucker herrühren, erbringt er nicht, wohl aber gingen aus dem Rübenmark rechtsdrehende Stoffe in Lösung. Den Versuchen mit Salzlösungen analoge, mit Rohsaft, Rohzucker, Kristallzucker und Melasse[10]) ergaben gleichfalls höhere

[1]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 57, 971 (1907). — [2]) Centralbl. f. d. Zuck.-Ind. 16, 144 (1907/08). — [3]) Ibid., S. 174. — [4]) Ibid., S. 319. — [5]) Ibid. 15, 846 (1906/07). — [6]) Ibid., S. 874. — [7]) Bulletin de l'assoc. des Chim. de sucreries 24, 1625 (1907). — [8]) Ibid. 25, 124 (1907). — [9]) Deutsche Zuck.-Ind. 32, 441 u. 545 (1907). — [10]) Ibid., S. 695.

Resultate, die mit der Konzentration der Digestionsflüssigkeit stiegen.

Die zur Zuckerbestimmung in getrockneten Schnitzeln gebräuchlichen Methoden prüfte J. G. Slobinski[1]). Nach ihm gibt die Methode der doppelten Digestion ungenaue Resultate, während die alkoholische Extraktion zuverlässig ist. Sie soll möglichst unter Luftleere vorgenommen werden, um Zuckerzerstörung zu vermeiden. Für die Methode der kalten wässerigen Digestion gibt er eine Vorschrift, mit der man zwar bei gewöhnlichen Trockenschnitzeln befriedigende Resultate erhält, die aber für Zuckerschnitzel nicht anwendbar ist.

Eine Versammlung der für die Zucker-Industrie tätigen Handelschemiker, die am 14. Mai 1907 in Berlin im Institut für Zucker-Industrie stattfand[2]), beschloß, die bisherigen Vorschriften zur Bestimmung der Alkalität von Rohzucker mit geringfügigen Änderungen beizubehalten und dehnt ihre sinngemäße Anwendung auf die Prüfung der Nachprodukte aus.

Daß die Verwendung von Bleiessig zur Klärung von Polarisationsflüssigkeiten nicht immer unbedenklich ist, geht auch aus Untersuchungen von Bates und Blacke[3]) hervor, welche fanden, daß die Drehung einer Normalzuckerlösung zunächst vermindert wird und zwar bei 0,5—2,0 ccm bis um 0,13°. Darauf tritt allmähliche Zunahme ein und bei einer Zugabe bis 63 ccm findet eine Erhöhung um + 0,95° statt. Deer[4]), welcher Kolonialprodukte mittels Natronalaun und Aluminat klärt, fügt neuerdings mit bestem Erfolge kleine Mengen Hydrosulfit hinzu, wodurch ebenso gute Entfärbung wie mit Bleiessig erreicht wird. Ähnlich gute Erfahrungen machte Pekelharing[5]), welcher nach einer Vorschrift von Smolenski arbeitete.

Pellet[6]) empfiehlt zur Filtration des Kupferoxyduls bei Invertzuckerbestimmungen den Neubauertiegel.

Ein ganz neues Prinzip zur Bestimmung des Invertzuckers führt Ivar Bang[7]) ein. Da Kupferoxydul sich in Gegenwart von Rhodankalium als weißes unlösliches Kupferrhodanür ausscheidet, sofern die Lösung keine fixen Alkalien, sondern nur Alkalicarbonate enthält, setzt er der bekannten Soldainischen Lösung so viel Rhodankalium zu, als dem Gehalt an Kupfer entspricht. Bei der Reduktionsbestimmung wird nunmehr das Kupfer als Rhodanür ausgefällt und der Rest mit einer Hydroxylaminlösung von bekanntem Gehalt

[1]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 57, 869 (1907). — [2]) Deutsche Zuck.-Ind. 32, 419 (1907). — [3]) Bulletin of the Bureau of Standards. Übersetzung in der Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 57, 314 (1907). — [4]) Intern. Sugar. Journ. 9, 127 (1907). — [5]) Arch. voor de Java-Suikerind. 15, 563 (1907). — [6]) Bulletin de l'assoc. de Chim. de Sucreries 24, 375 (1907). — [7]) Biochem. Zeitschr. 1906, II, S. 271.

reduziert, wobei er ebenfalls als Rhodanür ausgeschieden wird, die Lösung also auf farblos titriert.

Ein Verfahren zum Nachweis der Raffinose mittels des Methylphenylhydrazons der aus der Raffinose durch Spaltung mit Schwefelsäure freigemachten Galaktose hat R. Ofner[1]) ausgearbeitet.

Schon Ehrlich[2]) hat darauf hingewiesen, daß die Aminosäuren, die sich namentlich in den Melassen und Abläufen anhäufen können, zur Erklärung abweichender Drehungserscheinungen herangezogen werden müßten. Auf diesen Punkt kommen Anderlik und Stanek[3]) bezüglich der Clergetbestimmung zurück und versuchen deshalb, die direkte Polarisation ebenfalls in salzsaurer Lösung vorzunehmen. Um die Inversionsgeschwindigkeit in dieser Lösung nach Möglichkeit herabzusetzen, tragen sie Betaïn oder Harnstoff ein. Koydl[4]) schreibt auch den Überhitzungsprodukten des Zuckers sowie der Raffinose und ihrem Spaltungsprodukt, der Galaktose, einen erheblichen Einfluß auf die Inversionspolarisation zu und zieht aus seinen Versuchsresultaten den Schluß, daß das Prinzip der optischen Inversionsmethode infolge der vielfach in den verschiedensten Richtungen mitspielenden störenden Einflüsse durch optisch-aktive Substanzen auf unreine Produkte der Zuckerfabrikation überhaupt nicht anwendbar ist. Demgegenüber zeigt F. W. Graeger[5]), daß sich die Versuchsdaten Koydls auch anders interpretieren lassen und berechnet aus diesen im direkten Gegensatz zu letzterem, daß sich in dessen Karamelprodukten optisch-inaktive aber reduzierende Substanzen finden, die Clergetmethode also zuverlässige Resultate ergibt.

Die Bestimmung des wahren und scheinbaren Wassergehaltes von Sirupen aus dem Claassenschen Nachproduktverfahren ergab nach Lippmann[6]) durchaus nicht so hohe Unterschiede, wie man allgemein annimmt. Die Differenz betrug nur ausnahmsweise 1—2°, in der Mehrzahl der Fälle 0,1—1° und wurde zuweilen sogar negativ.

Seitdem das Abbesche Refraktometer mit heizbaren Prismen von hohem Meßbereich ausgestattet worden ist, wird ihm auch von seiten der Zucker-Industrie erhöhte Beachtung zugewendet. Als erster führte es Hugh Main in den Fabrikbetrieb ein, welcher eine Tabelle der Brechungsindizes von Zuckerlösungen veröffentlichte[7]), die im wesentlichen mit der von Stolle[8]) seinerzeit gegebenen übereinstimmt. Auf Mains Anregung hin prüfte auch

---

[1]) Zeitschr. f. Zuck.-Ind. in Böhmen 31, 326 (1907). — [2]) Ber. d. V. Internat. Kongr. f. angew. Chem. 1903, III, S. 54. — [3]) Zeitschr. f. Zuck.-Ind. in Böhmen 31, 417 (1907). — [4]) Österr.-Ungar. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. u. Landwirtsch. 36, 384 (1907). — [5]) Zeitschr. f. Zuck.-Ind. in Böhmen 32, 57 (1907/08). — [6]) Deutsche Zuck.-Ind. 32, 597 (1907). — [7]) Internat. Sugar. Journ. 9, 481 (1907). Übersetzung in der Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 57, 1008 (1907). — [8]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind.

Prinsen Geerligs[1]) das Refraktometer und fand die Angaben des ersteren bestätigt.

Entgegen Bates[2]) weist Schönrock[3]) nach, daß der optische Schwerpunkt von Lichtquellen in der Polarimetrie von der Rotationsdispersion der zu prüfenden Substanz unabhängig ist, gleichgültig, ob die Dispersion regelmäßig oder anormal verläuft.

Die Löslichkeit von Gips in Zuckerlösungen sinkt nach Bruhns[4]) mit steigender Konzentration der Lösungen. Wie reine Zuckerlösungen verhalten sich auch neutrale und alkalische Fabriksäfte. Es erfolgt daher beim Eindampfen stets eine entsprechende Ausscheidung von Gips.

Dr. A. Naumann, Dr. L. Moeser, Gießen und Dr. E. Lindenbaum, Frankfurt a. M.[5]) stellen Oxalsäure aus Zucker mittels Vanadinpentoxyd dar und regenerieren das reduzierte Oxyd ständig durch Salpetersäure. Der Prozeß verläuft bei gewöhnlicher Temperatur ohne Nebenprodukte.

Die Verwendung von Invertzuckersirup aus Raffinade zum Verschneiden stark aromatischer Honigsorten empfiehlt Herzfeld[6]), da auf diese Weise ein gesundes und billiges Volksnahrungsmittel erhalten wird, für das ein fester unbegrenzter Absatz zu erzielen sein dürfte.

Statistik und Nationalökonomie. Die Anzahl der im Betriebsjahr 1906/07 in Deutschland im Betrieb befindlichen Zuckerfabriken betrug 369, von diesen wurden 14171700 Tonnen Rüben verarbeitet und 2220000 Tonnen Zucker Rohwert produziert. Die Zuckereinfuhr belief sich auf 2800 Tonnen, die Ausfuhr auf 1175000 Tonnen. Der Konsum betrug 1165000 Tonnen.

Die Produktion der ganzen Welt belief sich auf 11919600 Tonnen, davon waren 4998000 Tonnen Kolonialzucker. Von den hauptsächlichsten Rübenzucker erzeugenden Ländern sind an der Gesamtproduktion beteiligt (in runden Zahlen) Deutschland mit 2220000 Tonnen, Österreich-Ungarn mit 1338000 Tonnen, Frankreich mit 762000 Tonnen, Rußland mit 1414000 Tonnen, Belgien mit 330000 Tonnen und Holland mit 179600 Tonnen.

Die zwischen den Regierungen von Deutschland, Österreich-Ungarn, Belgien, Frankreich, Großbritannien, Italien, dem Großherzogtum Luxemburg, der Niederlande, Peru, Schweden und der Schweiz abgeschlossene sogenannte Brüsseler Konvention wäre bekanntlich zum 1. September 1908 kündbar gewesen. Die genannten Staaten haben jedoch beschlossen, durch eine Zusatzakte

[1]) Arch. voor de Java-Suikerind. 15, 487 (1907). — [2]) Bulletin of the Bureau of Standards, Übersetzung in der Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 56, 1047 (1906). — [3]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 57, 217 (1907). — [4]) Centralbl. f. d. Zuck.-Ind. 15, 366 (1907). — [5]) D. R.-P. 183022 vom 18. August 1905. — [6]) Deutsche Zuck.-Ind. 31, 1988 (1906).

die Konvention bis zum 1. September 1912 zu verlängern. Deutschland ist auf diese Verlängerung nur unter der Bedingung eingegangen, daß auch Rußland zum Beitritt zur Konvention bewogen werde.

Der Zweck der Konvention ist bekanntlich, die Gewährung von Ausfuhrprämien auf Zucker zu verbieten, während Rußland solche Prämien, wenn auch in indirekter Form, gewährt. Rußland ist der Beitritt zu der Konvention unter Aufrechterhaltung dieser Prämien gestattet worden, jedoch unter der Bedingung, daß seine Ausfuhr nach den Hauptabsatzländern der übrigen der Konvention angehörenden zuckererzeugenden Länder auf eine bestimmte Tonnenzahl beschränkt wird. Nach diesen Ländern darf Rußland nur ausführen: im Doppeljahr vom 1. September 1907 bis 31. August 1909 300000 Tonnen; in den vier Betriebsjahren vom 1. September 1909 bis 31. August 1913 je 200000 Tonnen.

Diese Limitierung ist jedoch insofern nur eine scheinbare, als voraussichtlich Rußland überhaupt nicht mehr Zucker als zur Ausfuhr zugelassen ist, bis zum Jahre 1912 dafür zur Verfügung haben wird. Dazu kommt, daß das Hauptabsatzland England bei Abgabe der Unterschrift unter das neue Abkommen erklärt hat, seinerseits nicht darüber wachen zu wollen, daß Rußland sich tatsächlich auf obige Jahresmengen von Zucker bei der Einfuhr nach England beschränkt. England hat ferner erklärt, unter keinen Umständen von prämiiertem Zucker noch die Strafzölle in Zukunft zu erheben, welche die alte Konvention vorschreibt.

Unter diesen Umständen ist die neue Konvention mit der alten gar nicht mehr zu vergleichen, deren ausgesprochener Zweck es war, die Einfuhr von prämiiertem Zucker nach England zu hindern. Die beteiligten zuckerproduzierenden Staaten haben eigentlich an der Konvention kein anderes Interesse, als daß sie ihnen ein Mittel in die Hand gibt, den Interessenten, welche sie etwa um Begünstigung der Zuckerausfuhr bitten sollten, entgegenzuhalten, daß der Staatsvertrag der Brüsseler Konvention solches nicht gestattet, mit anderen Worten, die Konvention dient lediglich den Interessen der Finanzminister der Konventionalstaaten, hingegen ist sie ein schwerer Schlag für die exportierende Rübenzuckerindustrie, besonders für die deutsche, denn deren Hauptabsatzmarkt ist nunmehr stark gefährdet, weil zunächst der billige russische Sandzucker dorthin gelangen wird. Besonders werden unter seiner Konkurrenz unsere Weißzuckerfabriken zu leiden haben, welche schwerlich noch Granulated unter der neuen Konvention nach England werden bringen können. Kein Wunder, daß sich eine starke Mißstimmung gegen die Konvention geltend macht und daß man aufs neue unter lebhaften Anstrengungen versucht, den Inlandsabsatz an Zucker zu heben. Ob dafür die Mittel,

welche ein neuerdings unter Führung des Oberamtmanns Dieckmann gebildeter Verein vorschlägt, die richtigen sind, sei dahingestellt. Eher mag vielleicht schon die Ermäßigung der Zuckerinlandsteuer (s. u.) in dieser Richtung günstig wirken, welche der Deutsche Reichstag bei Annahme der Konvention gewissermaßen als Bedingung hingestellt hat, indem er gleichzeitig ein Gesetz verabschiedete, wonach zum 1. April 1909 die Zuckersteuer in Deutschland von 14 auf 10 ℳ pro 100 kg ermäßigt werden soll, sofern für den Ausfall an Reichseinnahmen, der auf 35 Millionen Mark geschätzt wird, bis dahin Deckung durch andere Steuern geschaffen ist. Sollte das bis zu dem genannten Termin nicht der Fall sein, so soll die Ermäßigung der Zuckersteuer sofort dann eintreten, wenn das Reich durch neue Steuern eine Mehreinnahme von 39 Millionen Mark erzielt hat. Wie man sieht, ist es noch durchaus ungewiß, ob und wann die Ermäßigung der Zuckersteuer zur Tat werden soll. Auch läßt sich nicht verkennen, daß die dadurch zu erwartende Konsumsteigerung keinesfalls den Verlust an Export ausgleichen kann, welche die neue Konvention uns bringen muß. Auf alle Fälle wird also durch diese die deutsche Zuckerindustrie empfindlich geschädigt.

Erfreulich, wenn man es so nennen darf, ist in dieser Zeit für die deutschen Fabrikanten nur der Umstand, daß die im vorigen Jahre auf 1420000 Tonnen angewachsene Kubaproduktion infolge ungünstiger Witterung in diesem Jahre ganz unerwartet zurückbleibt. Die Ernte der Insel dürfte kaum 900000 Tonnen erreichen. Betrachtet man die Verschiffungen von Zucker nach den sechs kubanischen Haupthäfen, so fällt auf, daß die Ernte in diesem Jahre gerade in denjenigen Gegenden am meisten zurück ist, wo die Amerikaner den Zuckerrohrbau neu eingeführt haben, z. B. bei Puerto Padre und in der Nipe Bay. Daraus kann man schließen, daß das wirklich gute Zuckerland doch die Spanier von alters her in Angriff genommen haben, was ja eigentlich auch deshalb ganz natürlich ist, weil ihnen zur Zeit der Sklaverei unbegrenzte Arbeitskräfte zur Verfügung standen und der hohe Preis des Zuckers in früheren Jahrhunderten, ehe die Zuckerrübe gefunden war, zur möglichsten Ausnutzung der Ackerfläche anspornte. Es bestätigt sich hiermit wieder aufs neue, daß die Ansicht des amerikanischen Generalkonsuls Steinhard, der sich in Deutschland allein der Breslauer Nationalökonom Professor Dr. Wolf angeschlossen hat, wonach Kuba in absehbarer Zeit 6000000 Tonnen Zucker produzieren wird, weiter nichts als eine Fantasterei ist, die um so schärfer verurteilt werden muß, als Professor Dr. Wolf versucht hat, dieser Ansicht in maßgebenden Kreisen Geltung zu schaffen, indem er seine Broschüre dem Fürsten Bülow nach Norderney sandte, der ihm mit einem verbindlichen Schreiben dafür gedankt hat.

Stärke.

E. Lüder[1]) mischt die auf einem Rübenschneider zerschnittenen Kartoffeln mit 10 Proz. Torfmehl, läßt die Masse in einem überdeckten Schuppen liegen, bis Frost eintritt, und sticht sie dann mehrere Male um, damit sie ordentlich durchfriert. Es entsteht so ein süßschmeckendes Futtermittel, das von den Tieren gern genommen wird und ungefähr 10 ℳ pro Zentner Torfmasse kostet. Wirklich trocken wird die Masse vom März bis Juni und kann dann zur Aufbewahrung auf Getreideböden geschafft werden. Auch Rübenschnitzel und Rübenblätter, gedämpfte Kartoffeln usw. lassen sich in derselben Weise konservieren.

Die Bestimmung des Stärkegehaltes der Gerste nimmt C. J. Lindner[2]) nach einer Modifikation des von Dubrunfaut vorgeschlagenen und von Effront verbesserten Verfahrens vor, die Gerste mit konzentrierter Salzsäure zu behandeln. Er verrührt 5 g gemahlener Gerste in einer Reibeschale mit 40 ccm konzentrierter Salzsäure und 20 ccm Wasser, läßt 30 Minuten stehen und spült mit Salzsäure von 1,125 spez. Gew. in einem 200-Kölbchen, klärt mit Phosphorwolframsäure, füllt auf und polarisiert. Die Berechnung erfolgt nach der Formel $c = \frac{100\alpha}{l.[\alpha]_D}$, α ist der abgelesene Drehungswinkel, l die Rohrlänge $[\alpha]_D = 200,3^0$ gleich dem spezifischen Drehungsvermögen der Gerstenstärke. Aus den Analysenresultaten einer Anzahl Gersten ist zu ersehen, daß der Stärkegehalt umgekehrt proportional dem Proteïngehalt ist, ein Resultat, das O. Wengelin[3]), der die von Lindner gemachten Angaben nachprüfte, bestätigen konnte. Vergleicht man den Stärkegehalt mit dem Extraktgehalt, so ergibt sich im großen und ganzen dasselbe Verhältnis wie beim Proteïngehalt. Mit steigendem Eiweißgehalt sinkt der Extraktgehalt. Abweichungen, die gefunden wurden, können eine Folge der Berechnung des Eiweißgehaltes sein.

Seit dem Bekanntwerden des Alsopschen Verfahrens des Bleichens von Mehl mit elektrisch behandelter Luft wird in Nordamerika das Bleichen ganz allgemein durch chemisch oder elektrisch erzeugtes Stickstoffperoxyd vorgenommen. Nach S. Avery[4]) ist chemisch zwischen gebleichtem und ungebleichtem Mehl ein wesentlicher Unterschied nicht nachweisbar, jedoch enthält gebleichtes Mehl Spuren von Nitriten. Die Intensität der Bleichkraft von Chlor, Brom und schwefliger Säure nimmt bei diesen Mitteln in der Reihenfolge ihrer Nennung zu. Stickstoffperoxyd besitzt die größte Bleichkraft. Ozon wirkt im Gemisch mit Stick-

---

[1]) Deutsche Landwirtschaftliche Presse 33, 726 (1906). — [2]) Zeitschr. f. das gesamte Brauwesen 30, 109 (1907). — [3]) Ibid., S. 147 (1907). — [4]) Journ. of the Amer. Chem. Soc. 29, 571 (1907).

stoffperoxyd nicht stärker als dieses allein. Der gelbe mit Benzin extrahierte Farbstoff des Weizenmehles wird von Wasserstoffsuperoxyd weder in alkalischer noch in saurer Lösung gebleicht, wohl aber von schwefliger Säure, Brom und am stärksten von Stickstoffperoxyd.

Nach einer Österreich-Ungarischen Patentanmeldung der Soc. An. amylo in Antwerpen kann man durch kurzes Aufkochen unter Druck aus stärkehaltigen Rohstoffen filtrierbare Stärkelösungen herstellen, wenn man die Alkali- und Magnesiumsulfate durch Hinzufügen von Säure bis zur sauren Reaktion in primäre Phosphate überführt, sie wegwäscht oder durch Erdalkali oder Schwermetallsalze unlöslich macht.

Wm. Wotherspoon[1])-Paisly, Scotland, stellt lösliche Stärke durch Erhitzen von bei 80 bis 100° getrockneter Stärke mit Eisessig dar, und erhält ein Produkt, das sich von gewöhnlicher Stärke kaum unterscheidet. Es läßt sich ohne Materialverlust mit kaltem Wasser auswaschen und ist in siedendem Wasser klar löslich, ohne zu gelatinieren. Da es beim Eintrocknen ein durchsichtiges Häutchen zurückläßt, ist es als Ersatz für Gelatine, Caseïn usw. brauchbar. Die Verwendung von Kieselfluorwasserstoffsäure zur Bereitung von Stärkesirup soll nach Gawalowski[2]) insofern vorteilhaft sein, als die Säure zunächst verzuckernd wirkt, sich dann aber in Flußsäure und Kieselsäure spaltet. Die erste entweicht beim Kochen, die zweite kann durch Filtrieren leicht entfernt werden, so daß man einen äußerst wohlschmeckenden reinen Sirup erhält, welcher schon bei 38 bis 40° Bé kristallisationsfähig ist.

---

[1]) D. R.-P. 182558 vom 14. Februar 1903. — [2]) Zeitschr. f. Spiritus-Industrie 1907, S. 187.

Gärungsgewerbe.

Von

M. Delbrück und **O. Mohr.**

Literarisches. Von Werken, welche die Gärungsgewerbe betreffen und im Berichtsjahr erschienen sind, mögen Erwähnung finden:

Bersch, J., Die Essigfabrikation. Fünfte Auflage. Wien.

Duchemin, R., La dénaturation de l'alcool en France et dans les principaux pays d'Europe. Paris.

Jahrbuch des Vereins der Spiritusfabrikanten. Siebenter Jahrgang. Berlin.

Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin. Neunter Jahrgang. Berlin.

Linschmann, Th., Die Spiritusindustrie, ihre Technik, Steuern und Monopole. Stuttgart.

Marek, W., Das österreichische Saccharometer und der österreichische Bierwürzekontrollapparat. Wien.

M.'Intosh, J. G., Industrial Alcohol. London.

Oechsner de Coninck, Leçons sur les fermentations. Paris.

Stockhausen, F., Ökologie, Anhäufungen nach Beijerinck. Berlin.

Struve, E., Der Verbrauch alkoholischer Getränke in den Hauptkulturländern. Berlin.

Sykes, W. J., Principles and Practise of Brewing. Dritte Auflage. London.

Taylor, A. E., On Fermentation. University of California.

Thausing, Theorie und Praxis der Malzbereitung und Bierfabrikation. Sechste Auflage. Leipzig.

Windisch, W., Anleitung zur Untersuchung des Malzes auf Extraktgehalt sowie auf seine Ausbeute in der Praxis. Vierte Auflage. Berlin.

Wright, F. B., Practical Handbook on the Distillation of Alcohol from Farm products. London.

I. Statistik.

Statistik der Rohstoffe. Die Anbaufläche für Sommergerste[1]) betrug 1 701 687 ha gegen 1 644 514 ha im Vorjahr, die darauf geerntete Gerstenmenge[2]) stieg von 3 111 309 Tonnen im Jahre 1906 auf 3 497 745 Tonnen im Berichtsjahr. Die Welternte an Gerste[3]) beträgt nach Schätzungen des ungarischen Ackerbauministeriums 33.135 Mill. Tonnen gegen 32.63 Mill. Tonnen im Vorjahr. Auch die erbaute Menge Hopfen[4]) hat eine Steigerung erfahren von 210 393 dz auf 227 274 dz, die Anbaufläche[5]) dagegen verminderte sich von 38 861 ha auf 38 297 ha. Zu dem frisch geernteten Hopfen traten am 1. September schätzungsweise noch 80 614 dz Bestände an altem Hopfen, so daß dem Jahresbedarf der deutschen Brauereien von rund 150 000 dz eine verfügbare Menge von 307 888 dz gegenübersteht. Eine nicht unerhebliche Steigerung erfuhr die Kartoffelernte[6]) bei fast gleich bleibender Anbaufläche: sie betrug im Jahre 1907 45 538 299 Tonnen auf 3 297 483 ha gegen 42 936 702 Tonnen auf 3 302 001 ha Anbaufläche. Leider ist der ungewöhlich hohe Prozentsatz von 6,4 Proz. kranker Knollen unter den geernteten Kartoffeln, in einzelnen Provinzen steigt er bis 15 Proz.

Statistik der Gärungsgewerbe. Die Biererzeugung[7]) im deutschen Brausteuergebiet betrug im Rechnungsjahr 1906 (1. April 1906 bis 31. März 1907) 45 866 798 hl gegen 46 260 315 hl im Vorjahr. Im übrigen deutschen Zollgebiet, einschließlich Luxemburg, stieg sie von 26 376 163 hl auf 27 172 663 hl, so daß eine Gesamtbiererzeugung von 73 039 461 hl einer solchen von 72 636 473 hl im Vorjahr gegenübersteht. Die in vorstehenden Zahlen enthaltenen Daten für Bayern und Baden beziehen sich auf das Kalenderjahr 1906. Die Ein- und Ausfuhr von Bier[8]) im deutschen Zollgebiet zeigen folgende Zahlen:

Einfuhr	in Fässern	683 610 dz	= 436 546 hl
	„ Flaschen	969 „	
Ausfuhr	in Fässern	884 988 dz	= 567 300 hl
	„ Flaschen	404 156 „	

Die Spirituserzeugung[9]) im Jahre 1906/07 ging infolge der viel geringeren Kartoffelernte im Jahre 1906 gegenüber 1905 und Produktionsbeschränkung von 4 376 691 hl reinen Alkohols auf 3 835 354 hl zurück.

---

[1]) Tageszeit. f. Brauerei 1907, S. 1144. — [2]) Vierteljahrshefte zur Statist. d. Deutschen Reichs 1908, I, S. 80. — [3]) Tageszeit. f. Brauerei 1907, S. 1096. — [4]) Ibid. 1907, S. 1421. — [5]) Ibid. 1907, S. 1144. — [6]) Zeitschr. f. Spirit.-Ind. **31**, 2. — [7]) Wochenschr. f. Brauerei **24**, 721. — [8]) Tageszeit. f. Brauerei 1908, S. 187. — [9]) Zeitschr. f. Spiritusfabr. **30**, 466.

Der Verbrauch stellte sich wie folgt:

	1907	1906
für Trinkzwecke	2 439 720 hl	2 265 669 hl
„ technische Zwecke . . .	1 340 225 „	1 482 610 „
Ausfuhr	202 977 „	168 260 „

Von dem für technische Zwecke steuerfrei abgegebenen Alkohol waren 866 742 hl vollständig denaturiert gegen 1 016 947 hl im Vorjahr. Dieser Rückgang im Spiritusverbrauch für technische Zwecke ist nur ein scheinbarer, da im Jahr 1906 bei dem großen Spiritusüberschuß große Mengen Alkohol denaturiert worden sind, die erst im Berichtsjahr zum Verbrauch gelangten. Bemerkenswert erscheint es, daß die zur Essig- und Acetatfabrikation steuerfrei abgegebenen Mengen Alkohol[1]) im Etatsjahr 1905/06 die erhebliche Steigerung auf 162 579 hl gegen 142 607 hl im Jahr 1904/05 erfahren haben, angeblich erleichtert die Preissteigerung für die Holzessigfabrikate neuerdings den Gärungsessigfabrikaten die Konkurrenz.

Die Spirituserzeugung aus verschiedenen Rohstoffen[2]) im Etatsjahr 1905/06 zeigt folgende Zahlen:

Kartoffelbrennereien	3 518 392 hl
Getreidebrennereien	745 057 „
Melassebrennereien	82 702 „
aus sonstigen Rohstoffen	30 544 „

In den Hefebrennereien wurden 479 678 hl reinen Alkohols und 371 018 dz Hefe gewonnen, Mengen, die gegen die im Jahr 1904 05 gewonnenen nur ganz unbedeutend verschieden sind.

II. Rohstoffe.

Chemie der Rohstoffe. Die Frage nach den wichtigsten Bewertungsmomenten von Braugerste[3]) wurde eingehend auf dem VIII. Internationalen landwirtschaftlichen Kongreß in Wien erörtert. Im allgemeinen war man darüber einig, daß für die Bewertung in erster Linie objektiv zu ermittelnde Eigenschaften in Frage kämen, deren zahlenmäßige Feststellung durch zuverlässige, rasch durchführbare analytische Methoden möglich ist. Hierher gehören vor allem: Hektolitergewicht, 1000-Körnergewicht, Eiweißgehalt, Keimungsenergie und Keimfähigkeit, Sortierung. Als subjektiv zu ermittelnde Eigenschaften kommen für die Bewertung in Frage: Farbe, Geruch, Verletzung der Körner, Spelzenbeschaffenheit,

---

[1]) Kalend. f. d. landwirtsch. Gewerbe 1908, II, S. 41. — [2]) Vierteljahrshefte zur Statist. d. Deutschen Reiches 1907, I; nach Zeitschr. f. Spiritusind. 30, 129, 141. — [3]) Kongreßber. des Intern. landwirtsch. Kongreß in Wien, Referate Sekt. VI, B.; Wochenschr. f. Brauerei 24, 371 ff.

Beschaffenheit der Kornform. Einen abweichenden Standpunkt bezüglich der Beurteilung des Eiweißgehaltes nimmt Amerika ein, das im Gegensatz zu Europa eiweißreiche Gerste bevorzugt und angeblich mit eiweißarmen Gersten kälteempfindliche Biere erhält. Die Verhandlungen haben die Einsetzung einer internationalen Kommission zur Ausarbeitung allgemein gültiger Normen für die Beurteilung und Bonitierung von Braugerste zur Folge. Beiträge zur Chemie und Physiologie der Gerste betiteln G. Haase und P. Bauer[1]) eine Arbeit, in der über die Ergebnisse sehr zahlreicher Gerstenanalysen berichtet wird. Der Spelzengehalt und die -Beschaffenheit steht in keiner Beziehung zu den chemischen Bestandteilen, namentlich Eiweißgehalt der Gersten, ist vielmehr eine konstante Sorteneigenschaft. Der normalerweise rund 2 Proz. der Trockensubstanz betragende Fettgehalt kann durch Salzmangel bei der Ernährung wesentlich erhöht werden. Der normale Aschengehalt liegt bei rund 3 Proz.

Eine schnell durchführbare Methode zur Stärkebestimmung in Cerealien, besonders Gerste, gibt C. J. Lintner[2]). Die Stärke wird mit kalter konzentrierter Salzsäure aufgeschlossen und die durch Phosphorwolframsäure geklärte Lösung polarisiert. Für Gerstenstärke wird $[\alpha]_D = +200{,}3^0$ der Rechnung zugrunde gelegt. Die Pentosen gehen bei dieser Methode nicht mit in Lösung. O. Wenglein[3]) bestätigt die Brauchbarkeit der Lintnerschen Methode, seine Zahlen sind zugleich eine schöne Bestätigung der Haaseschen Anschauung[4]), daß hoher Eiweißgehalt der Gerste niedrigen Stärkegehalt bedingt und umgekehrt. Den nunmehr ziemlich zahlreichen Methoden zur Extraktbestimmung in Gerste fügt K. Krapf[5]) eine weitere hinzu, nach welcher der Verzuckerung der Gerstenstärke in der Wärme eine 12- bis 15-stündige Einwirkung von Malzfeinschrot auf das kalt eingemischte Gerstenfeinschrot vorausgeht. Anderen Methoden gegenüber scheint diese Methode keine besonderen Vorteile zu bieten. E. Glimm[6]) will die lange Aufschließungszeit durch 10 Minuten lange Säureinversion ersparen.

Einen wichtigen Beitrag zur Eiweißfrage bei Beurteilung der Gerste gibt O. Neumann[7]), der durch Versuche feststellt, daß der Eiweißanteil in keiner Beziehung steht zum Gehalt der Gerste an Fett, Asche, Spelzen. Die Extraktausbeute aus den Malzen hängt gleichzeitig vom Eiweißgehalt und dem 1000-Korngewicht ab, bei gleichem Eiweißgehalt gibt Gerste mit vollerem, schwererem Korn extraktreicheres Malz wie solche mit leichterem

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 24, 535. — [2]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 14, 205. — [3]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 30, 157. — [4]) Dieses Jahrb. XIII, S. 385 (1903); XIV, S. 410 (1904). — [5]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 30, 379. — [6]) Ibid. 30, 393. — [7]) Wochenschr. f. Brauerei 24, 331.

Korn. Die größeren Mälzungsverluste bei eiweißreicher Gerste sind durch intensivere Atmung und durch stärkere Überführung von Kornsubstanz in die Wurzeln bedingt. Auch Jalowetz[1]) vertritt den Standpunkt, daß die Beurteilung des Stickstoffgehaltes der Gerste nur unter gleichzeitiger Berücksichtigung des 1000-Korngewichts und der Sortierung geschehen darf. Schätzungsweise Eiweißbestimmung in Gerste kann nach C. J. Lintner[2]) auf kolorimetrischem Wege mittels Millonschem Reagens vorgenommen werden entweder mit feinstem Gerstenmehl oder mit Gerstenschnitten. Eine auf demselben Prinzip beruhende Methode hat schon früher P. Lindner[3]) angegeben, der kolorimetrische Bestimmung mit Pappenheimscher Triacidlösung empfahl.

Lindet und Ammann[4]) haben aus Roggen- und Gerstenmehl ein neues, durch starken Alkohol fällbares, stark linksdrehendes Proteïn dargestellt $[\alpha]_D = -137{,}5^0$. Sie schlagen dafür den Namen Hordeïn vor, ein wenig glücklicher Vorschlag, da mit demselben Namen bereits ein Gerstenkleberproteïn bezeichnet wird.

In Fortsetzung der früheren Arbeiten[5]) über die Form, in der sich die Phosphorsäure in der Gerste vorfindet, ist es W. Windisch[6]) gelungen, Phytin, ein Calcium-Magnesiumsalz der Anhydrooxymethylendiphosphorsäure, zu isolieren, diesem Stoffe entstammt der Inosit, den Verfasser aus Bier darstellen konnte. In der Samenschale des Gerstenkorns wie auch anderer Gramineensamen findet sich, wie A. J. Brown[7]) zeigt, eine halbdurchlässige Membran, die selbst bei mehrtägiger Einwirkung dem Eindringen von Mineralsäuren und Metallsalzen in das Korn Widerstand leistet. Schon stark verdünnnte Natronlauge zerstört die Haut.

Gerstenbonitierer nennt F. Eckhardt[8]) einen Apparat, der zur Untersuchung und Sortierung der Gerste nach der Korndicke bestimmt ist. P. Bauer[9]) beschreibt ein Zählbrett zur Bestimmung des 1000-Korngewichts der Gerste, dessen Brauchbarkeit zum gedachten Zweck O. Neumann[10]) bestätigt.

F. v. Morgenstern[11]) hat eine längere Arbeit über den Solaningehalt der Kartoffeln geliefert; auf die Höhe dieses Gehaltes sind Bodenbeschaffenheit, Düngung, Kartoffelsorte, Knollengröße von Einfluß, Fäulnis und Bakterienkrankheiten bringen keine merkbaren Änderungen hervor. In größeren Mengen tritt Solanin

---

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 24, 586. — [2]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 30, 293. — [3]) Dieses Jahrb. XIV, S. 409 (1904). — [4]) Compt. rend. 145, 253. — [5]) Dieses Jahrb. XVI, S. 381 (1906). — [6]) Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei 10, 57. — [7]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 30, 385. — [8]) Ibid. 30, 412. — [9]) Wochenschr. f. Brauerei 24, 165. — [10]) Ibid. 24, 304. — [11]) Landw. Versuchsstat. 65, 301.

erst bei beginnender Keimung auf. Nur der Kuriosität wegen mag im Anschluß hieran erwähnt werden, daß nach R. Weil[1]) die Solaninbildung auf Bakterientätigkeit zurückzuführen sei!

Die zur Bestimmung des Stärkegehaltes der Kartoffeln aus deren spezifischem Gewicht dienenden Tafeln zeigen in den verschiedenen Bearbeitungen und Berechnungen der ursprünglichen von Behrend, Maercker und Morgen zum Teil nicht unbedeutende Differenzen; diese haben G. Foth[2]) zu einer Neuberechnung dieser Tafeln veranlaßt.

Nach R. Pique[3]) kann das Fruchtfleisch von Kaffeebohnen infolge seines hohen Zuckergehaltes (16 bis 37 Proz.) als Rohstoff zur Spiritusgewinnung Verwendung finden, Verfasser zog aus 100 kg Fruchtfleisch 20 Liter 50proz. Spiritus.

Verarbeitung der Rohstoffe.

Malz und Mälzen. Gleich wie die Gerstenbonitierungsfrage gelangte auch die Frage der Malzbonitierung und der Malzanalyse auf dem Internationalen landwirtschaftlichen Kongreß in Wien zur Verhandlung, die im weiteren Verlauf zu einer in München beschlossenen Neufassung der Vereinbarungen der deutschen, österreichischen und schweizer Brauereiversuchsstationen betreffend Ausführung der Handelsmalzanalyse[4]) führte.

Bei der Herstellung von Spitzmalz ist es nach W. Windisch[5]) nötig, um einerseits dem Produkt möglichst den rohfruchtartigen Charakter zu nehmen und andererseits mit möglichst geringem Mälzungsschwund zu arbeiten, in gründlicher Wäsche mit Kalkwasser die Spelzen möglichst auszulaugen, die Trocknung des spitzenden Keimgutes bei starkem Luftzug vorzunehmen und eine möglichst hohe Abdarrtemperatur 4 bis 5 Stunden wirken zu lassen. Die Verarbeitung im Sudhaus muß nach den Grundsätzen der Rohfruchtverarbeitung geschehen, das Spitzmalz muß für sich vermaischt und gekocht und erst dann mit der Langmalzmaische zur Entfaltung der Malzenzymtätigkeit gemeinsam verarbeitet werden. Vergleichende Extraktbestimmungen[6]) in der Gerste bis zum Darrmalz nach achttägiger Keimdauer zeigten, daß die Minderausbeute im Darrmalz gegenüber Spitzmalz über 8 Proz. beträgt.

B. Bergdolt[7]) berichtet über Parallelversuche beim Mälzen auf der Tenne und in einer Schwagerschen Keimtrommel. Das in letzterer gewonnene Keimgut war einwandfrei, die Weich-

---

[1]) Arch. d. Pharm. 245, 70. — [2]) Zeitschr. f. Spiritusind. 30, 217. — [3]) Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24, 1210. — [4]) Wochenschr. f. Brauerei 24, 533. — [5]) Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei 10, 45. — [6]) Ibid. 10, 53. — [7]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 30, 313.



und Atmungsverluste betrugen nur 5,23 Proz. gegen 8,14 Proz. auf der Tenne, bezogen auf Gerstentrockensubstanz. Das frühzeitige Absterben der Wurzelkeime bei Grünmalz, wie es in feuchten Jahrgängen öfters zu beobachten ist, und das mit reichlicher „Husarenbildung" Hand in Hand geht, ist nach H. Schnegg[1]) die Folge einer Bakterienkrankheit. Die Bakterien dringen vom Keimling in die Wurzeln vor, diese abtötend. Zusatz von Desinfektionsmitteln zum Weichwasser kann die Bakterienentwickelung unterdrücken. Eine Minderwertigkeit des aus krankem Grünmalz hergestellten Darrmalzes ist nicht festzustellen.

In einer sehr umfangreichen Arbeit beschäftigen sich Brown und Millar[2]) mit den wasserlöslichen, nicht koagulierbaren stickstoffhaltigen Bestandteilen des Malzes. Aus den Ergebnissen mögen folgende herausgegriffen sein: Bei der Fällung der Malzauszüge mit Phosphorwolframsäure bleiben nicht nur Amide und Aminosäuren in Lösung, sondern die Hauptmenge des Filtratstickstoffs gehört vorläufig nicht klassifizierten Stoffen an, deren Isolierung und Studium den Hauptanteil der Arbeit ausmachen. Diese Körper reagieren mit salpetriger Säure unter Stickstoffentwickelung; den scheinbaren Prozentgehalt dieser Körper an Stickstoff, der in Form von Aminosäuren vorhanden ist, bezeichnen Verfasser als Aminoindex, sie sehen in ihm eine charakteristische Konstante für stickstoffhaltige Stoffe, ähnlich wie sie das Kupferreduktionsvermögen für Kohlehydrate darstellt. Die nicht klassifizierten alkohollöslichen Stickstoffkörper ließen sich trennen in albumosenartige und peptonartige Stoffe, die aber keine Biuretreaktion geben. Eine der isolierten Malzalbumosen zeichnet sich in Lösung durch starkes Schaumbildungsvermögen aus. Der Stoff, aus dem sich diese Körper bei der Mälzung bilden, ist das alkohollösliche Proteïn der Gerste.

Die Ergebnisse einer Reihe von Arbeiten[3]) führen A. Fernbach und J. Wolff zu der Überzeugung, daß die Diastasen aus ungekeimter und aus gekeimter Gerste verschieden sind. So zeigen Gersten- und Malzauszüge Verschiedenheiten in der Verzuckerungskraft auf Achroodextrin, Gerstendiastase ist unwirksam gegenüber dem Amylopektin, das von Malzdiastase verzuckert wird, schließlich sind die Optimaltemperaturen für die Wirkung beider Diastasen verschieden.

Zum Nachweis von Malzgerbstoff eignet sich nach A. Reichard[4]) die Seydasche Reaktion mittels Goldchloridchlornatrium. An der Überschichtungsstelle der Malzflüssigkeit (Würze,

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **30**, 576. — [2]) Transact. of the Guinness Research Labor. Bd. I, 2. Teil, S. 169; nach Wochenschr. f. Brauerei **24**, 108. — [3]) Compt. rend. **145**, 80; **144**, 645; **144**, 1368. — [4]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **30**, 509.

Bier) mit dem Reagens tritt bei Gegenwart von Gerbstoff eine Trübung, später ein rotvioletter Ring auf.

E. Léger[1]) hat von dem Hordenin, dem von ihm entdeckten Alkaloid der Malzkeime[2]), das sich als p-Oxyphenyläthyldimethylamin erwiesen hatte, eine große Reihe Derivate, Salze, Alkylderivate, Ester u. dergl. dargestellt. Die Richtigkeit der oben erwähnten Konstitution des Hordenins ergibt sich auch daraus[3]), daß sich aus dem Methylhordeninjodmethylat mittels Hofmannscher Reaktion Trimethylamin und p-Vinylanisol abspalten läßt.

O. Bauer[4]) beschreibt einen Apparat zur Ausführung der Sinkprobe zwecks Qualitätsbestimmung des Malzes. Die an sich wertvolle Methode — die Zahl der schwimmenden Körner ist ein Maßstab für den Mürbigkeitsgrad des Malzes — litt an dem Mangel, daß kleine Unterschiede in der Arbeitsweise ziemlich bedeutende Unterschiede in den Ergebnissen bedingten. Der Bauersche Apparat soll ein ganz gleichmäßiges Arbeiten ermöglichen.

Sudhausarbeit, Dämpfen und Maischen. In einer nachgelassenen Arbeit berichtet Behrend[5]) über den Einfluß des Malzes auf Art und Menge der Trubausscheidung. Nicht die absolute Höhe des Stickstoffgehaltes ist hierfür maßgebend, sondern, wie es scheint, vor allem das Verhältnis von Eiweißstoffen zu den stickstoffhaltigen Nichteiweißstoffen (Amiden usw.) Die Ausnutzung der Hopfenbitterstoffe beim Hopfenkochen ist nach O. Wenglein[6]) keine sehr günstige, es bleiben etwa 15 bis 25 Proz. unausgenutzt.

Die früher mehrfach ausgesprochene Ansicht, daß Dextrinlösungen ein niedrigeres spezifisches Gewicht besäßen wie gleich konzentrierte Rohrzuckerlösungen bestätigt sich nach O. Mohr[7]) nicht. Weitgehend von Asche gereinigte Würze- und Bierdextrine, sowie durch vorsichtige Säurehydrolyse aus Stärke gewonnene Dextrine zeigen in Lösung höhere spezifische Gewichte.

In einer Arbeit über Verbreitung der Diastase in den stärkehaltigen Rohstoffen der Branntweinbrennerei zeigen K. Windisch und W. Jetter[8]), daß sich eine ganze Reihe dieser Rohstoffe — Roggen wird in kleinen süddeutschen Brennereien schon lange in geringem Maße ohne Malz verarbeitet — ohne Zusatz von Malz vermaischen und vergären läßt; die Verzuckerungsarbeit übernimmt die in den ungemälzten Samen bereits vorhandene Diastase. Natürlich darf in diesem Falle kein Dämpfen der Rohstoffe stattfinden. Kartoffeln ergeben bei gleicher Verarbeitung fast

---

[1]) Compt. rend. 144, 208. — [2]) Dieses Jahrb. XVI, S. 380 (1906). — [3]) Compt. rend. 144, 488. — [4]) Wochenschr. f. Brauerei 24, 177. — [5]) Ibid. 24, 237. — [6]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 30, 529. — [7]) Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei 10, 61. — [8]) Zeitschr. f. Spiritusind. 30, 541.



gar keine Alkoholausbeute. Über die Möglichkeit, Roggenmaischen ohne Anwendung von Malz zu vergären, hat G. Heinzelmann[1]) schon vor langer Zeit berichtet, man glaubte damals, diese Möglichkeit auf die Wirkung des Glutens zurückführen zu sollen.

III. Gärungsorganismen und Gärung.

Gärungsorganismen, ihre Kultur, Ernährung, Einfluß von Reiz- und Giftstoffen.

Bei seinen Studien über Ober- und Unterhefen stellt E. Chr. Hansen[2]) zu seinen früheren Beobachtungen, daß Ober- und Unterhefen sich auseinander entwickeln können, weiter fest, daß bei der Reinkultur aus einer Zelle die Hefe in der Regel den physiologischen Charakter der Mutterzelle erbt, daß aber, z. B. auch bei Brauereiunterhefen, einzelne Zellen den entgegengesetzten Charakter zeigen, der dann ebenfalls vererbbar ist. Bei Kulturen aus Oberhefen ist die Neigung zur Bildung von Zellen mit untergärigen Eigenschaften sehr gering.

In umfangreichen Arbeiten hat F. Schoenfeld[3]) die Frage der Bier-Sarzinen weiter verfolgt. Er kann dabei unter anderem feststellen, daß mechanische Bewegung die Virulenz der Sarzinen stark beeinflussen kann, ferner daß z. B. schleimartige Sarzinen aus Weißbier auch im Lagerbier Bodensatz und gleichzeitige Trübung hervorrufen können. Bei einigen Sarzinen trat bei Bewegung Rotfärbung des Bieres auf, beim Überimpfen auf frisches Bier behielten die Sarzinen die Fähigkeit der Farbstoffbildung bei. Gärung, verbunden mit Gasentwickelung, konnte keine der untersuchten Sarzinenarten hervorrufen. Bezüglich der Brut- und Fundstätten[4]) der schleimbildenden Sarzinen zeigte sich namentlich der Pferdeharn als solche. Die Lebensfähigkeit der Sarzinen sowie die Beständigkeit des von ihnen erzeugten Schleims erwies sich namentlich bei Gegenwart von Hefe als außerordentlich groß. P. Lindner[5]) hat von schimmlig gewordenem Brot einen neuen gärungserregenden Pilz, Endomyces fibuliger, isoliert, der hefenzellähnliche Generationen bildet und in gehopfter Bierwürze schwache Gärung hervorzurufen vermag.

Nach Beobachtungen von R. O. Herzog und F. Hörth[6]) verflüssigt sich Preßhefe in einem Vakuumexsiccator in ganz

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1882, S. 457. — [2]) Centralbl. f. Bakter. II, 18, 577. — [3]) Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei 10, 69. — [4]) Ibid. 10, 137. — [5]) Wochenschr. f. Brauerei 24, 469. — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 52, 432.

kurzer Zeit, wenn sie den Dämpfen von Alkoholen, Äther, Ligroin, Benzol, Ammoniak, Chlorwasserstoff, Brom usw. ausgesetzt wird. Die Ursachen liegen wahrscheinlich in Veränderungen des osmotischen Druckes und Koagulation von Eiweiß begründet, zum Teil ist vielleicht auch die durch die Dämpfe bewirkte Auflösung lipoider Zellmembranbestandteile mit Ursache.

H. Pringsheim[1]) hat seine Arbeiten[2]) über Stickstoffernährung der Hefe fortgesetzt. Von seinen Befunden mögen Erwähnung finden: Bei Pepton als Stickstoffnahrung geht Schnelligkeit der Gärung mit der Stickstoffkonzentration parallel. Bei anderen Stickstoffquellen tritt Verlangsamung ein, sobald eine zwischen 0,004 und 0,008 Proz. gelegene Stickstoffoptimalkonzentration überschritten ist. Kombination verschiedener Stickstoffquellen ist bei gleicher Konzentration günstiger wie einheitliche Stickstoffnahrung. Über Erwarten stark ist der Stickstoffumsatz der Hefe in stickstoffhaltigen Nährlösungen. Auch über die Periode des Wachstums hinaus wird reichlich Stickstoff aus der Lösung aufgenommen, dafür aber auch wieder an dieselbe abgegeben. Bezüglich der Fuselölbildung aus Aminosäuren gibt Verfasser an, daß bei gleicher Aminosäurenkonzentration alle das Leben der Hefe ungünstig beeinflussenden Faktoren, z. B. hohe Temperatur, Stickstoffmangel wie Überfütterung mit Stickstoff, die Fuselölbildung erhöhen. Die Beobachtung von V. Staněk und O. Miškovsky[3]), daß Betaïn nicht als Stickstoffnahrung für Hefe geeignet ist, ist lediglich eine Bestätigung einer früheren Beobachtung von Heinzelmann[4]).

Zusammenfassend berichtet H. Lange[5]) über die auf Veranlassung von M. Delbrück durchgeführten Arbeiten über den physiologischen Zustand der Hefe. Der erste Teil der Arbeit befaßt sich mit den Änderungen des Zymasegehaltes in der Hefe unter dem Einfluß von Temperatur, Lüftung und Ernährung; außer den Einflüssen dieser Faktoren auf die Zymase werden auch diejenigen auf die diastatischen und proteolytischen Enzyme der Hefe studiert. Der zweite Teil der Arbeit betrifft das Studium verschiedener Reizmittel auf die zymasebildende Tätigkeit der Hefe, im letzten Teil wird die Giftwirkung von Getreideschrot auf Mikroorganismen behandelt (siehe hierzu nächstes Referat). Über Einzelergebnisse dieser Arbeiten ist in früheren Jahrgängen dieses Jahrbuches berichtet[6]). Speziell die schon früher kurz referierten[7]) Giftwirkungen von Getreide auf Hefe betrifft eine ausführ-

---

[1]) Biochem. Zeitschr. 3, 121. — [2]) Dieses Jahrb. XVI, S. 388 (1906). — [3]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 30, 566. — [4]) Dieses Jahrb. XVI, S. 385 (1906). — [5]) Wochenschr. f. Brauerei 24, 417. — [6]) Dieses Jahrb. XI, S. 342 (1901); XII, S. 349 (1902); XIV, S 421 (1904); XV, S. 412 (1905); XVI, S. 385 (1906). — [7]) Ibid., S. 386.

liche Veröffentlichung von F. Hayduck[1]). Von besonderem Interesse sind die Beobachtungen Hennebergs[2]), daß die Giftwirkungen des sehr wahrscheinlich zu den Eiweißstoffen gehörenden Giftes — Hydrolyse durch Säure oder tryptische Verdauung zerstören den Giftstoff, Kochen in wässeriger Lösung macht den Roggengiftstoff unwirksam, nicht aber den aus Weizen — durch unorganische Salze, ganz besonders durch Calciumkarbonat abgeschwächt, bzw. völlig aufgehoben werden. Zu dem bereits im Vorjahr erwähnten Umstand, daß Rasse und physiologischer Zustand in der Hefe von Einfluß auf die Intensität der Giftwirkung sind, ist ergänzend hinzuzufügen, daß Alter und warme Lagerung die Hefen empfindlicher macht und daß die untergärige Hefe die Widerstandsfähigkeit obergäriger Hefe auch dann nicht erlangt, wenn sie unter den Bedingungen der Preßhefefabrikation gezüchtet wird. Das Absterben von untergäriger Hefe in einem Weizenauszug hebt dessen Giftwirkung auf später zugesetzte Hefe auf. Auch andere Mikroorganismen sind, wie M. Delbrück[3]) nach den Beobachtungen seiner Mitarbeiter mitteilt, gegen den Weizengiftstoff sehr empfindlich, z. B. Weinhefen, wilde Hefen, Torula usw., in besonders starkem Maße Kahmhefen. Unempfindlich sind Milchsäurebazillen und Buttersäurebazillen. Oxalsäure ist nach S. Lebedew[4]) in reinen Zuckerlösungen für obergärige und untergärige Hefen ein sehr starkes Gift, dessen Wirkung in Würze wesentlich weniger stark ist, ja das hier in sehr schwachen Dosen sogar günstig wirkt. Gleiche Herabsetzung der Giftwirkung bewirken alle der Gärung günstigen Zusätze, z. B. Asparagin, Gips u. dgl. Preßsaft wird erst durch viel stärkere Säuregaben in seiner Gärwirkung geschädigt. Oxalsaurer Kalk wirkt zwar schwächer, aber auch noch giftig, selbst bei Gegenwart von Gips, es besteht demnach kein völliger Parallelismus zwischen der Giftwirkung des Getreides und der Oxalsäure auf Hefe. Auf eine sehr ausführliche Arbeit Hennebergs[5]) über das Verhalten der Kulturheferassen in verschiedenen Nährlösungen, die namentlich den Einfluß der Mineralnährstoffe und der verschiedenen Formen von Stickstoffnährstoffen zum Gegenstande hat, kann hier nur hingewiesen werden.

J. Vandevelde[6]) hat den Einfluß von Salzen auf den Gärungsverlauf studiert; innerhalb ziemlich weiter Konzentrationsgrenzen sind Chlorbaryum, Ammonsulfat, Magnesiumsulfat usw. ohne jeden Einfluß, andere Salze drücken die Gärungsenergie mit steigender Konzentration herab. Bei der Prüfung der Einwirkung von

---

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 24, 673. — [2]) Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei 10, 638. — [3]) Ibid., S. 34. — [4]) Wochenschr. f. Brauerei 24, 182. — [5]) Ibid., S. 542 f. — [6]) Bull. de l'Ass. des anciens Elèves de l'Acad. sup. de Brass de Gand 13, 83.



Nickelsalzen auf Mikroorganismen fand E. Manoilew [1]), daß diese Salze weniger giftig wirken wie Kupfersalze und daß Sproßpilze dagegen erheblich weniger empfindlich sind wie Bakterien und Schimmelpilze. Nach E. Kayser und H. Marchand [2]) erhöht ein Zusatz von Mangansalzen, besonders von Sulfat, Laktat, Acetat und Nitrat zu gärenden Zuckerlösungen die Bildung von Alkohol, Glycerin und flüchtigen Säuren. Wird an Mangan gewöhnte Hefe [3]) zur Vergärung manganfreier Zuckerlösungen benutzt, so behält sie ihr stärkeres Alkoholbildungsvermögen bei, dagegen geht die Bildung von Glycerin und Säuren zurück. Invertzuckerlösungen [4]) werden bei Gegenwart geringer Manganmengen weitgehend vergoren. Versuche, die Oxydationskraft der Essigbakterien durch Eisen- und Mangansalze zu heben, hatten nach F. Rothenbach und W. Hoffmann [5]) keinen Erfolg.

Bestandteile der Gärungsorganismen, Gärungsenzymchemie.

Zu der noch immer umstrittenen Biosfrage [6]) liefert M. Ide [7]) einen Beitrag, nach welchem Bios eine stickstoffhaltige, von lecithinartigen Stoffen sich herleitende Substanz ist, deren Isolierung noch nicht gelungen ist, aber weiter angestrebt wird. Es gelang Verfasser nicht, Hefen an Biosmangel zu gewöhnen. L. Marino und G. Sericano [8]) wollen den Nachweis führen, daß ein und dasselbe Enzym verschiedener hydrolytischer Wirkungen fähig ist. Zu diesem Zwecke stellen sie aus Bierhefe maltasefreie Invertase dar, die sowohl gegen Maltose wie gegen α-Methylglukosid unwirksam ist, dagegen aus Amygdalin gerade so wie die Maltase unter Bildung von Amygdonitrilglukosid nur ein Molekül Glukose abspaltet. Danach erscheint den Verfassern die Annahme der Existenz zahlreicher Enzyme mit beschränkter spezifischer Wirkung wie Gentiobiase, Melibiase, Melizitase usw. nicht nötig. Die Hefeninvertase wird nach L. Michaelis [9]) aus Lösungen durch anodische Kolloide (Kaolin usw.) nicht, durch kathodisch wandernde, wie Eisenoxyd usw., vollkommen gefällt. Da Kaolin Eiweißstoffe vollkommen ausfällt, läßt sich auf Grund dieser Beobachtungen die Invertase in Lösung leicht von Eiweiß befreien.

E. Buchner und R. Hoffmann [10]) berichten über weitere Versuche mit Hefepreßsaft. Die Endotryptase läßt sich zum Teil

---

[1]) Centralbl. f. Bakt. II, 18, 199. — [2]) Compt. rend. 144, 574. — [3]) Ibid., S. 714. — [4]) Ibid. 145, 343. — [5]) Deutsche Essigindustrie 11, 125. — [6]) Dieses Jahrb. XVI, S. 386 (1906). — [7]) Centralbl. f. Bakt. II, 18, 193. — [8]) Gazz. chim. ital. 37, I, 45. — [9]) Biochem. Zeitschr. 7, 488. — [10]) Ibid. 4, 215.

durch Blutfibrinflocken aus dem Saft entfernen, dabei leidet aber die Gärkraft des Saftes sehr stark, ohne daß die Fibrinflocken Gärkraft erhalten. Durch geeignete Behandlung mit Alkohol, gegen den die Maltase ziemlich empfindlich ist, läßt sich die Maltase zum Teil beseitigen, so daß Maltose dann langsamer vergoren wird wie Glukose. Ozon wirkt stark schädigend auf die Gärkraft. Gegen Phenol ist der Preßsaft, was Gärkraft anlangt, außerordentlich viel weniger empfindlich wie lebende Hefe, so daß z. B. durch 1 Proz. Phenol die Gärkraft von Saft nur um $^1/_2$ — $^2/_3$ vermindert wird, während lebende Hefe durch die gleiche Konzentration rasch getötet wird. Eine Arbeit von A. Petruschewsky[1]) beschäftigt sich mit dem Einfluß der Temperatur auf die Endotryptase und die Zymase in Dauerhefe. In Bestätigung früherer Arbeiten zeigt sich starkes Ansteigen der proteolytischen Tätigkeit mit der Temperatur, so daß bei 32° nach 20 Stunden schon der größte Teil des Eiweißes verdaut ist, während bei 7 — 9° noch nach $1^1/_2$ Monaten beträchtliche Mengen unverdauten Eiweißes vorhanden sind. Auch die übrigen Ergebnisse bringen nichts Neues; die Zymase arbeitet zwar bei höherer Temperatur zu Beginn energischer, läßt aber schnell nach, so daß die Gesamtarbeit eine erheblich geringere bleibt. Zusatz größerer Rohrzuckermengen verwischt diese scharfen Unterschiede in der Gesamtarbeit bei verschieden hohen Temperaturen etwas.

L. Iwanoff[2]) beobachtet, daß bei der zellenfreien Gärung zugesetzte anorganische Phosphate in organische Phosphorverbindungen, vielleicht Verbindungen der Phosphorsäure mit Glycerose oder Dioxyaceton oder Methylglyoxal übergeführt werden. Die Synthese geht auch vor sich bei Fehlen von Gärung, vorausgesetzt, daß die Gärungsprodukte vorhanden sind. Die Iwanoffschen Beobachtungen sind von hohem Interesse, da es sich dabei zweifellos um enzymatische Synthese handelt. Daß Phosphate die Zymasegärung sehr stark anregen, ist schon länger bekannt.

Ein Versuch, die Tätigkeit der Alkoholoxydase der Essigbakterien im Acetondauerpräparat durch Wasserstoffsuperoxyd anzuregen, ergab nach F. Rothenbach und W. Hoffmann[3]) negative Resultate.

Gärungsverlauf.

In einem Vortrage behandelt A. Wohl[4]) die neueren Ansichten über den Verlauf der alkoholischen Gärung; seine Ausführungen decken sich im allgemeinen mit den früher an dieser Stelle[5])

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 50, 251. — [2]) Ibid., S. 281. — [3]) Deutsche Essigind. 11, 422; Zeitschr. f. Spiritusind. 30, 368. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 1169. — [5]) Dieses Jahrb. XV, S. 402 (1905).

mitgeteilten Ansichten. Freilich als völlig sicher kann das Gärungsschema noch nicht angesprochen werden. So schließt z. B. A. Slator[1]) aus dem Umstand, daß Milchsäure gleichwie Essigsäure die Glukosegärung durch Hefe hemmt, daß Milchsäure nicht als Zwischenprodukt, sondern nur als Nebenerzeugnis bei der Gärung auftritt. Ebenso ist es fraglich geworden, ob Methylglyoxal als Zwischenerzeugnis auftreten kann, nach Versuchen von P. Mayer-Karlsbad[2]) war dieser Stoff in Lösung von 1—5 Proz. Gehalt durch Brauereihefe unvergärbar. Einen anderen Gärungsverlauf hatte W. Löb[3]) angenommen, er nahm an, daß Glykolaldehyd und Formaldehyd als Zwischenprodukt entständen, die aufeinander unter Bildung von Alkohol und Kohlensäure reagieren sollten:

$$CH_2.OH.CHO + H_2CO \longrightarrow CH_2.OH.CH_3 + CO_2.$$

Verfasser kann aber für diese Ansicht keine experimentelle Bestätigung finden, und neigt nur zur Ansicht, daß der Zucker unter dem Einfluß der Enzymwirkung in labile Carbonyl- und Wasserstoffreste zerfalle, die unter Energieentwickelung in Alkohol und Kohlensäure übergingen. Entsprechende Synthesen lassen sich aus Kohlensäure und Wasserstoff durch elektrische Entladungen bewirken.

Zu seinen früheren Arbeiten[4]) über die Beziehungen zwischen Fuselölbildung und Eiweißaufbau in der Hefe bringt F. Ehrlich[5]) noch eine Reihe weiterer quantitativer Versuche, die seine früheren Angaben bestätigen. Als neues wichtiges Ergebnis auf diesem Arbeitsgebiete stellt Verfasser[6]) fest, daß auch die Bernsteinsäure als Gärungserzeugnis einem Eiweißspaltungsstoff entstammt, und zwar der Glutaminsäure, die unter Ammoniakabspaltung in komplizierterer Reaktion (wahrscheinlich unter Abspaltung von Ameisensäure) schließlich in Bernsteinsäure übergeht.

Noch nicht soweit geklärt sind unsere Kenntnisse über die Herkunft des Glycerins, betreffs des Verlaufes der Glycerinbildung zeigt Reisch[7]) in Fortsetzung früherer Arbeiten[8]), daß Glycerin- und Alkoholbildung nicht parallel verlaufen, besonders stark ist die Glycerinbildung in den ersten Stadien der Gärung, sie erreicht während der lebhaftesten Gärung ein Maximum, um dann sehr rasch abzunehmen.

Die Gärkraft verschiedener Heferassen gegenüber verschiedenen Zuckerarten, die namentlich von P. Lindner untersucht ist, läßt

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 123. — [2]) Biochem. Zeitschr. 2, 435. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 511. — [4]) Dieses Jahrb. XVI, S. 389 (1906). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1027. — [6]) Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei 10, 526. — [7]) Centralbl. f. Bakt. II, 18, 396. — [8]) Dieses Jahrb. XIV, S. 416 (1904).



sich nach J. König und P. Hörmann[1]) bei richtiger Auswahl der Heferassen auch zur quantitativen Trennung von Kohlehydratgemischen verwenden.

Technisches.

Bei Untersuchung obergäriger Stellhefen aus der Praxis hat F. Schoenfeld[2]) beobachtet, daß vielfach Mischhefen hoch und niedrig vergärender Hefen vorlagen, deren Trennung nach den Grundsätzen der natürlichen Reinzucht mit viel geringerem Erfolg oder auch gar nicht möglich war, während diese Trennung bei untergärigen Mischhefen meist unschwer gelingt. Derselbe Forscher[3]) konnte bei einer untergärigen Hefe zufällig aufgetretene obergärige Erscheinungen bei achtmaliger Führung der Hefe bei höherer Temperatur regelmäßig beobachten, dagegen zeigte die Hefe die charakteristische Flockenbildung untergäriger Hefe, auch behielt sie das Melitriosegärvermögen.

Die eigenartige Rolle, welche der Kalk als entgiftende Substanz gegenüber der Giftwirkung von Getreideauszügen auf Hefe spielt (siehe weiter oben), hat M. Delbrück und F. Hayduck[4]) veranlaßt, Experimentaluntersuchungen über die Bedeutung der Kalksalze im Brauwasser für Würze, Hefe und Gärung anzustellen. Von den Ergebnissen dieser noch nicht völlig abgeschlossenen Arbeit sei folgendes hervorgehoben: der Kalkgehalt der Würzen schwankt in viel engeren Grenzen wie derjenige der Brauwässer; er entstammt zum Teil dem Malz und dem Hopfen. Die Entfernung eines Teiles des Kalkes des ursprünglichen Wassers erfolgt in Form unlöslicher Phosphate, die zur Hefenahrung notwendige Menge Phosphorsäure bleibt aber stets in der Würze. Die Kalkaufnahmefähigkeit durch die Hefe scheint eine Rasseneigenschaft zu sein, obergärige Brennereihefen sind viel kalkärmer wie untergärige Bierhefen. Der Grad der Empfindlichkeit gegen den Weizengiftstoff steht in keinem Zusammenhang mit dem Kalkgehalt der Hefen. Auf die Gärung hat die Form der gelösten Kalksalze einen viel größeren Einfluß als die absolute Menge, Calciumcarbonat hatte günstigen Einfluß auf die Gärungserscheinungen, während Calciumsulfat sich ziemlich indifferent verhielt.

Versuche, mit dem Lohnsteinschen Präzisionssaccharometer den Endvergärungsgrad von Bierwürzen zu bestimmen, ergaben nach F. Schoenfeld[5]) bei 24stündiger Gärzeit sowohl bei Verwendung von Bierhefe wie von Brennereihefen zu

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 13, 113. — [2]) Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei 10, 133. — [3]) Ibid., S. 134. — [4]) Ibid., S. 35. — [5]) Wochenschr. f. Brauerei 24, 45.

hohe Werte, wahrscheinlich infolge von Selbstgärung der Hefe. Abkürzung der Gärdauer auf acht Stunden ergab niedrigeren, aber unsicheren Wert.

Die Frage, ob chemische oder fermentative Säuerung des Hefegutes vorzuziehen sei, war Gegenstand lebhafter Erörterungen auf dem Internationalen landwirtschaftlichen Kongreß in Wien [1]). Während sich J. Effront und Bauer für erstere, namentlich unter Verwendung von Mineralsäuren, aussprachen, betonte H. Lange die Vorzüge der Milchsäurepilzsäuerung, deren Anwendung gegenüber der chemischen Säuerung keine Erschwerung des Betriebes bedeute, betriebssicherer sei, mindestens die gleiche Alkoholausbeute gewährleiste und in Kornbrennereien und Hefefabriken sich bis jetzt wenigstens als unersetzlich erwiesen habe. Nach einem Verfahren der Nitritfabrik Köpenick [2]) kann als antiseptisches und konservierend wirkendes Mittel bei der Hefebereitung gleichzeitig mit Milchsäure mit Vorteil Ameisensäure Verwendung finden. Siehe hierzu auch die Arbeiten von W. Henneberg und H. Stiegeler [3]). G. Fritsche [4]) will reinere Gärung und höhere Alkoholausbeuten erzielen durch Zusatz von Formaldehyd und Milch zum Hefegut. Im Prinzip mit diesem Verfahren stimmt das von Gimel und Pique [5]) überein, die Laktoformol, ein Kondensationsprodukt von Caseïn und Formaldehyd, als Brennereiantiseptikum empfehlen.

In einem längeren Artikel: Beitrag zur Kenntnis der Infektionsarten und Infektionsquellen in Kartoffelbrennereien berichten W. Henneberg und G. Ellrodt [6]) über Revisionsbefunde und bakteriologische Untersuchungen in Kartoffelbrennereien. Die stärksten Infektionen fanden sich in den reifen Maischen im Gärbottich, als infizierende Organismen sind zu nennen: Schimmelpilze, wilde Hefen, Bakterien, namentlich Milchsäurebakterien. Wirkliche Schädlinge dürften nur verschiedene Arten der letzteren Organismen sein.

W. Henneberg [7]) berichtet über Untersuchungen betreffend Weinessiggärung. Die schädliche Wirkung fremder Organismen, namentlich der säureverzehrenden Kahmhefen, läßt sich durch Anwendung von Reinzuchtbakterien vermeiden; besonders hierzu geeignet erscheinen Bacterium orleanense und B. xylinoides, beide vielleicht identisch. Erhitzen des zu verarbeitenden Weines kurze Zeit auf 48—50° ist zur voraufgehenden Sterilisierung völlig genügend, der anfängliche Säuregehalt soll 2—2,5 Proz.

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 30, 243. — [2]) D. R.-P. 185322. — [3]) Dieses Jahrb. XV, S. 410 (1905). — [4]) D. R.-P. 179915. — [5]) Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. 25, 145. — [6]) Zeitschr. f. Spiritusind. 30, 264. — [7]) Deutsche Essigind. 11, 261.

nicht überschreiten, auch der Alkoholgehalt soll nicht zu groß sein. In Schnellessigbildnern, die mit den beiden genannten Bakterien in Reinzucht geimpft waren, stellte sich nach F. Rothenbach und W. Donselt[1]) wieder Bacterium xylinum ein, das wahrscheinlich in Ritzen und Fugen der Bildner die Wasserdampfsterilisierung überdauert hatte. Vielleicht empfiehlt sich daher die Herstellung der Bildner aus Steingut oder Porzellan.

IV. Gärungserzeugnisse.

Bier.

Vergleichende Bierbereitungen in verschiedenen Brauereien unter gleichen Bedingungen, gleicher Sudhausarbeit, Verwendung gleicher Rohstoffe, gleichen Malzes, gleicher Hefe, ergaben, wie W. Windisch[2]) mitteilt, nach jeder Richtung hin einander so ähnliche Biere, daß es nicht mehr berechtigt erscheint, für die Eigenart der Biere verschiedener Herkunft das sogenannte Klima der Brauereien verantwortlich zu machen, daß vielmehr die Hauptursache in den meist seit längerer Zeit feststehenden, untereinander abweichenden Arbeitsmethoden der verschiedenen Brauereien zu suchen ist; von Einfluß kann allerdings das Wasser sein, doch scheinen die hier in Frage kommenden Brauwässer nicht so verschieden zusammengesetzt gewesen zu sein, daß sie die Gleichmäßigkeit beeinflußt hätten.

Die Bestimmung der Rohmaltose im Bier läßt sich nach C. Bergsten[3]) auf titrimetrischem Wege mit Fehlingscher Lösung in der für andere Zucker üblichen Weise vornehmen, daß die Anzahl Cubikcentimeter Bier ermittelt wird, welche zur Reduktion von 50 ccm Fehlingscher Lösung = 0,389 g Maltose, nötig sind.

H. Schjerning[4]) beobachtet charakteristische Unterschiede bei der Einwirkung von Eisensalzen (Ferro- und Ferrisalzen) auf Bier und auf Würzen bezüglich des Auftretens und der Form von Trübungen oder Niederschlägen, Unterschiede, die allem Anschein nach durch qualitative Unterschiede im Eiweißgehalt von Bier und Würze bedingt sind.

---

[1]) Deutsche Essigind. 11, S. 349. — [2]) Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei 10, 54. — [3]) Wochenschr. f. Brauerei 24, 321. — [4]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 30, 345.

Alkohol.

Ausführliche Berichte über die Prüfung von Destillierapparaten auf Leistungsfähigkeit erstattet E. Haack[1]). Der eine betrifft einen gußeisernen Apparat von Avenarius, bei dem zum Abtrieb von 100 kg reinem Alkohol nur 226,6 kg Dampf verbraucht wurden, der andere einen Ilges-Destillier- und Rektifizierapparat mit kontinuierlichem, automatischem Betriebe, mit dem aus Lufthefenwürze direkt Feinsprit erzeugt wird. Für 100 kg Feinsprit waren hier 1353,9 kg Dampf nötig. Der große Unterschied im Dampfverbrauch beider Apparate ist darin begründet, daß die mit dem ersten Apparat entgeistete Kartoffelmaische einen Alkoholgehalt von 9,08 Gew.-Proz. besaß, die Lufthefenwürze dagegen nur einen solchen von 1,85 Gew. Proz.

F. Sauer[2]) hat sich ein Verfahren patentieren lassen, Rohspiritus durch Behandlung mit Kohlensäure in der Kälte zu entfuseln. Ob das Verfahren sich besser bewähren wird wie frühere ähnliche Verfahren (z. B. von v. Schlichtegrol oder Wendhausen), die durch starke Abkühlung und darauf folgende Filtration den gleichen Zweck erreichen wollten, bleibt abzuwarten.

B. Wagner und F. Schultze[3]) geben eine neue vollständige Tabelle zur Bestimmung des Alkoholgehaltes mittels Eintauchrefraktometers. A. Frank-Kamenetzky[4]) hat einen Rechenschieber konstruiert zur Berechnung des Alkoholgehaltes in Kartoffelmaischen aus Dichte und Refraktion der vergorenen Maische.

E. A. Mann und C. E. Stacey[5]) geben den Gang der Untersuchung von Handelsspirituosen auf die wichtigsten Bestandteile an: Alkohol, Gesamtsäure, flüchtige Säure, Aldehyd, Furfurol, Ester, höhere Alkohole. Eine Tabelle gibt die Ergebnisse der Untersuchung einer größeren Zahl Spirituosen nach den geschilderten Methoden wieder. Zur Bestimmung der höheren Alkohole in Branntweinen u. dgl. geben C. H. Bredford und R. L. Jenks[6]) eine Methode an, die eine, wie es scheint, glückliche Kombination älterer Methoden darstellt. Die höheren Alkohole werden nach Beckmann in Nitrite verwandelt, diese wirken nach einer von Dunstan und Dymont angegebenen Methode auf Jodkaliumlösung unter Jodabscheidung, das titrimetrisch bestimmt wird. Der Gehalt an Amylalkohol wird nach der Allan-Marquardschen Chromsäureoxydationsmethode besonders bestimmt, die Differenz zwischen Gesamtalkoholen und Amylalkohol ergibt die Zwischen-

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 30, 58, 308. — [2]) D. R.-P. 190131. — [3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 46, 508. — [4]) Chem.-Ztg. 31, 791. — [5]) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 26, 287. — [6]) Ibid., S. 123; nach Zeitschr. f. Spiritusind. 30, 198.

alkohole, Propyl- und Butylalkohole. Bei Trinkbranntweinen kann nach H. Kreis[1]) der Gehalt an höheren Alkoholen wertvolle Anhaltspunkte über die Natur der Branntweine geben. Die umständliche Rösesche Bestimmungsmethode wird zweckmäßig durch das etwas modifizierte kolorimetrische Verfahren nach Komarowsky[2]) ersetzt. W. Collingwood Williams[3]) teilt eine größere Zahl von Analysen echter Jamaikarums mit. Der höchste beobachtete Alkoholgehalt betrug 82,1 Vol.-Proz.

O. Mohr[4]) faßt die Gesichtspunkte zusammen, die beachtet werden müssen, um eine möglich weitgehende technische Verwendung von Spiritus zu erreichen; bei dieser Gelegenheit wird mitgeteilt, daß die deutsche chemische Industrie im Jahre 1904/1905 eine Menge von 262 838 hl reinen Alkohols verbraucht hat gegen 190 746 hl im Jahre 1900/1901. Die Steigerung ist zum großen Teile auf die starke Entwickelung der große Mengen Alkohol bzw. Äther verbrauchenden Kunstseidenindustrie zurückzuführen. Die Essig- bzw. Acetatfabrikation war in ihrem Alkoholverbrauch auf 150 692 hl gegen 171 264 hl zurückgegangen, wie weiter oben angegeben, hat in neuester Zeit der Alkoholverbrauch zu diesem Zwecke wieder erheblich zugenommen, nach A. Steinmetz[5]) infolge der starken Steigerung der Preise für holzessigsauren Kalk. Die Fabrikation von Acetaten aus Gärungsessig hat noch den Vorzug, reinere Erzeugnisse zu liefern infolge Fehlens empyreumatischer Verunreinigungen.

P. Ljubimow und F. Engel[6]) gewinnen ein Spiritusdenaturierungsmittel aus Rückständen der Holzdestillation, indem sie die zwischen 38 und 90° siedenden Anteile aus dem Gaswaschwasser und die zwischen 68 und 185° siedenden Fraktionen aus den teerigen Rückständen aus den Gasleitungen auffangen.

Zur Nutzbarmachung des Stickstoffs der Brennereischlempe schlägt J. Effront[7]) vor, die Getreideschlempe nach Zusatz von Natriumbisulfat im überhitzten Luftstrom bei 180—200° zu trocknen; 50 Proz. des Gesamtstickstoffs gehen dabei als Ammoniak in das Destillat. Der Trockenrückstand wird dann bei 700° im Dampfluftstrom weiter destilliert. Rüben- bzw. Melasseschlempen erhalten zweckmäßiger Kolophoniumzusatz.

Essig.

Die bei reichen Ernten schwer verwertbaren, in den Vereinigten Staaten von Nordamerika viel gezogenen Kieffer-Birnen

---

[1]) Chem.-Ztg. 31, 999. — [2]) Dieses Jahrb. XIII, S. 400 (1903). — [3]) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 26, 498. — [4]) Zeitschr. f. Spiritusind. 30, 252. — [5]) Chem.-Ztg. 31, 974. — [6]) D. R.-P. 183 139. — [7]) Bull. de l'Ass. des Chim. de Sucr. et Dist. 24, 1544.

lassen sich nach H. C. Gore[1]) vorteilhaft auf Essig verarbeiten. Voraussetzung ist Vollreife und vorangehende, entsprechend geleitete alkoholische Gärung. Zur Gewinnung von Honigessig muß der Honig nach A. E. Vinson[2]) mit Wasser verdünnt und nach Zusatz von Chlorammonium und Kaliumphosphat vor der Essigsäuregärung durch Hefezusatz einer alkoholischen Gärung unterworfen werden.

Der ablehnende Standpunkt Rothenbachs[3]), den Glyceringehalt des Weinessigs zum Kriterium seiner Reinheit zu machen, wird von H. Lührig[4]) geteilt, da einmal Glycerinverluste während der Gärung eintreten könnten und weiterhin die Fehlergrenzen bei der Bestimmung zu große seien.

Zum Nachweis empyreumatischer Substanzen in Essig eignet sich nach M. Malacarne[5]) am besten die Permanganatprobe, schon sehr geringer Gehalt an empyreumatischen Stoffen erhöht den Permanganatverbrauch sehr beträchtlich, der bei Alkoholessig höchstens 2 ccm einer 1‰ Lösung für 100 ccm Essig bis zur bleibenden Rotfärbung betragen soll.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 759. — [2]) Deutsche Essigind. **11**, 216. — [3]) Dieses Jahrb. XVI, S. 393 (1906). — [4]) Pharm. Centralhalle **48**, 863. — [5]) Giorn. Farm. Chim. **56**, 49.

Technologie der Fette und Erdöle.

Von

J. Lewkowitsch.

A. Fette und Wachse.

Ende Juni starb im Alter von 75 Jahren F. H. Gossage, ein hervorragender Seifenindustrieller Englands. Im Jahre 1855 erweiterte er die chemischen Werke seines berühmten Vaters durch Anfügung einer Seifenfabrik, welche er durch sein erfinderisches Talent zu einer solchen Entwickelung brachte, daß sie bis gegen Ende des vorigen Jahrhunderts als die erste Seifenfabrik der Welt angesehen werden mußte.

Literatur. Technologie der Fette und Öle. G. Hefter. Berlin, Springer, 1908. Zweiter Band. Gewinnung der Fette und Öle. Bei der Abfassung des vorliegenden zweiten Bandes scheint sich der Verfasser den entsprechenden Teil des Schaedlerschen Werkes zum Vorbilde genommen zu haben. Allerdings ist dieser Band dem genannten Werke weit überlegen, insofern als der Verfasser praktische Erfahrung in der Technik der Öle besitzt und durch reichliche Zitatennachweise ein Zurückgehen auf die Quellen ermöglicht, was bei dem Schaedlerschen Buche nicht möglich war. Wie beim ersten Bande (vgl. dieses Jahrb. XVI, S. 395) fällt auch hier in erster Linie das Fehlen einer weisen Beschränkung auf, das sich besonders in der Ungleichheit der Behandlung des Wichtigsten, des weniger Wichtigen und des völlig Bedeutungslosen für ein Werk dieser Art dokumentiert. Wie dort zeigt sich auch hier, wo der Verfasser zu Hause ist und wo er seine technischen Angaben aus der Literatur schöpft, deren Einseitigkeiten ihn zu schiefen Urteilen und sogar unrichtigen Angaben führen mußten. Für den Fachmann, der zwischen den Zeilen zu lesen versteht, hat dies allerdings weniger zu bedeuten, als für einen weiteren Leserkreis,

auf den ein technisches Buch, wenn es nur reichliche Abbildungen bringt, stets einen bestechenden Eindruck macht. Trotzdem werden aber beide — der Fachmann wie der Fernstehende — dem Verfasser reichen Dank wissen für den großen Fleiß, mit dem er so vieles zusammengetragen hat. Es muß daher auch für den zweiten Teil das gelten, was der Berichterstatter über den ersten Teil sagen konnte, daß es dem in den Fabriken der Fettindustrie beschäftigten Chemiker als ein nützliches Hilfs- und Nachschlagebuch empfohlen werden kann.

Allgemeines.

Als Nachtrag zur Theorie der Verseifung sei erwähnt, daß J. Meyer[1]) die Richtigkeit der Geitelschen Entwickelungen (dieses Jahrb. 1897, S. 367; 1899, S. 391), daß nämlich die Verseifungsgeschwindigkeiten von Triacetin, Diacetin, Monoacetin in guter Annäherung sich wie 3:2:1 verhalten, im allgemeinen bestätigt hat. Tatsächlich fand Meyer das Verhältnis 3,06:2,00:1,25 bei 25° C. Da also Essigsäureradikale vom Triacetin dreimal so schnell, vom Diacetin zweimal so schnell wie vom Monoacetin und zwar bereits in verdünnter Lösung ($^1/_{100}$ n-Salzsäure) bei 25° C abgespalten werden, und da die Verseifungsgeschwindigkeiten mit dem Anwachsen der Temperatur und der Konzentration des verseifenden Agens sich sehr rasch und bedeutend erhöhen, so erklärt es sich leicht, daß die Zwischenprodukte sich nur schwer fassen lassen (dieses Jahrb. 1898, S. 391).

Weiterhin seien zwei Abhandlungen [Kremann[2]) und Wegscheider[3])] erwähnt, die im Verein mit den eben erwähnten Darlegungen Meyers die von einigen Physiko-Chemikern erhobenen Bedenken gegen die Theorie der stufenartigen Verseifung zum Verstummen bringen müssen. Kremann wehrt die ihm von Stritar u. Fanto[4]) zugeschriebene Ansicht, es könne bei der katalytischen Esterumsetzung keine Verseifung von Glycerid ohne vorhergehende Umwandlung in Äthylacetat stattfinden, als unzutreffend ab, und präzisiert seine Ansicht dahin, daß in absolut alkoholischer Lösung unter den gewählten Bedingungen nur eine praktisch zu vernachlässigende Verseifung stattfinde, während merkliche Verseifung nur in wasserhaltigem Alkohol vor sich gehe.

Wegscheider weist in einer zusammenfassenden Abhandlung nach, daß die Verseifung der Glyceride stufenweise erfolge, und zeigt auf mathematischem Wege unter Berücksichtigung sämtlicher Möglichkeiten (isomere Diglyceride und Monoglyceride), daß das

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1907, S. 493. — [2]) Sitzungsber. d. k. k. Akad. vom 24. Okt. 1907; Monatshefte f. Chem. 29, 23 (1908). — [3]) Sitzungsber. d. k. k. Akad. 116, Novbr. 1907. — [4]) Monatshefte f. Chem. 28, 383 (1907).

Fehlen nachweisbarer Mengen von Mono- und Diglyceriden bei der Verseifung unlöslicher Triglyceride in heterogenem Systeme durch wässerige Lösungen auch zu erwarten sei und daher keinen Beweis gegen diesen Reaktionsmechanismus bilde (vgl. hierzu Lewkowitsch, Berichte 1903, S. 3767). Wenn aber Wegscheider unter Annahme einer für mathematische Zwecke anscheinend ausreichenden Löslichkeit der Monoglyceride und Diglyceride der höheren Fettsäuren zu dem Schlusse gelangt, daß bei guter Durchmischung in dem ungelösten Anteile überhaupt keine Mono- und Diglyceride enthalten sein können, so geht dies nach der Meinung des Berichterstatters doch viel zu weit. Denn dieser Schlußfolgerung stehen gewichtige Tatsachen entgegen, die zu hartnäckig sind, um sich durch mathematische Formeln aus der Welt schaffen zu lassen.

Einen erneuten chemischen Beweis für die Theorie der stufenartigen Hydrolyse (Verseifung) kann man aus den Versuchen Grün und Theimers[1]) herleiten, die beim Abbau von Distearo-α-chlorhydrin mittels konz. Schwefelsäure in dem Abbauprodukte neben noch unverändertem Distearochlorhydrin Stearinsäure, Monostearin und Monostearochlorhydrin nachweisen konnten.

Wenn es angesichts der erdrückenden Beweise, welche rein chemische Methoden sowie auch physiko-chemische Methoden für den stufenartigen Verlauf der Verseifung erbracht haben, noch fernerer Bestätigung bedürfte, so kann man diese in einer Arbeit E. Twitchells[2]), „A Reagent in the Chemistry of Fats“, II, finden, worin gezeigt wird, daß das Twitchellsche Reagens[3]) auch die Synthese von Triglyceriden hervorzubringen imstande sei. Es ist nur nötig, daß Wasser ausgeschlossen wird, wie dies ja auch bei der Berthelotschen Synthese von Mono- und Diglyceriden erforderlich ist. Wenn bei dieser neuen Synthese Fettsäure in Überschuß angewandt wird, so bildet sich ausschließlich Triglycerid; ist dagegen Glycerin im Überschuß vorhanden, so besteht das Produkt hauptsächlich aus Mono- und Diglycerid. Es ist hiernach das Twitchellsche Reagens als eine rein katalytisch wirkende Substanz anzusehen, die bei Gegenwart von Wasser fett-hydrolysierend, bei Abwesenheit von Wasser fett-synthetisierend wirkt.

Bei der großen Ähnlichkeit, wenn nicht gar Identität, der Wirkung dieses Reagenses und der Fermente (Lipase) kann der Berichterstatter der Versuchung kaum widerstehen, die als rein chemisch anzusehende Wirkung des Twitchellschen Reagenses in eine vollständige Parallele zu stellen mit den bisher als rein biologisch angesehenen Wirkungen der Lipasen im tierischen (wohl

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1907, S. 1801. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1906. — [3]) Chem. Technol. u. Anal. d. Öle usw. 1, 49.

auch pflanzlichen) Körper, deren rhythmisches Spiel je nach den gegebenen Bedingungen bald zur Synthese, bald zur Hydrolyse führen muß. Im Lichte einer solchen Hypothese gewinnt die biochemische Synthese Pottevins[1]) auch für den Chemiker an prinzipieller Bedeutung, da sie z. B. die Wanderung der Nahrungsfette in das Butterfett der Kühe sowie eine Reihe ähnlicher Beobachtungen[2]) aufs einfachste zu erklären imstande ist. Zum Beweis dafür, daß es die alkoholische Hydroxylgruppe ist, welche die Synthese ermöglicht, sei angeführt, daß auch Ricinusöl mit Stearinsäure (unter Mitwirkung des Twitchellschen Reagenses) eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_3H_5[O.C_{17}H_{32}(OC_{17}H_{35}CO)CO]_3$ einzugehen vermag.

Grün und Schacht[3]) haben in Fortsetzung der an dieser Stelle bereits (dieses Jahrb. XV, S. 419, 1905) besprochenen Studien über die Synthese von Glyceriden eine beträchtliche Anzahl von symmetrischen Diglyceriden und Triglyceriden dargestellt, wobei folgende bemerkenswerte Beobachtungen gemacht wurden. Bei der Synthese der Diglyceride mit Hilfe von Glycerindischwefelsäure erhält man um so geringere Ausbeuten, je niedriger das Molekulargewicht der Fettsäuren ist, was dem Umstande zugeschrieben wird, daß die entstandenen Diglyceride mit den freien Säuren zu Additionsprodukten zusammentreten. Tatsächlich gelang es, ein solches Additionsprodukt — und zwar als Hauptprodukt — bei der Einwirkung von Myristinsäure auf Glycerindischwefelsäure als eine Verbindung von der Formel $C_3H_5(OH)(O.C_{14}H_{27}O)_2 + 2C_{14}H_{28}O_2$ zu erhalten. Das Phänomen des „doppelten Schmelzpunktes" der Fette, welches unlängst von Guth[4]), im Gegensatz zu den älteren Ansichten Duffys und Heintz', als ein Fall von Unterkühlung erklärt worden war, wird nun auf die tatsächliche Existenz von zwei isomeren Modifikationen zurückgeführt. Grün und Schacht haben drei gemischte Glyceride dargestellt, die in einer „labilen" — niedrig schmelzenden — sowie auch in einer „stabilen" — höher schmelzenden — Form erhalten wurden. Erstere konnte durch Einimpfen eines Kriställchens der stabilen Form in letzteres übergeführt werden; dagegen gelang es nicht, die umgekehrte Reaktion durchzuführen. Ob diese Verschiedenheit auf Polymerie beruht, muß noch unentschieden bleiben, da die Molekulargewichtsbestimmungen mittels der Gefrierpunkts- und der Siedepunktsmethode keine eindeutigen Resultate lieferten. Noch frappanter zeigte sich das Auftreten zweier Formen bei symmetrischem α-Dilaurin und

[1]) Vgl. Chem. Technol. u. Anal. d. Öle usw. 2, 341; vgl. auch Bömer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 14, 93 (1907) und Levites, Hoppe-Seylers Zeitschr. f. physiol. Chem. 53, 349 (1907). — [2]) Dieses Jahrb. XVI, S. 398; Ann. de l'Inst. Past. 1906, p. 901. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1907, S. 1778. — [4]) Chem. Technol. u. Anal. d. Öle usw. 1, 11.

α-Laurodimyristin. Zum Vergleich mit den symmetrischen Verbindungen wurde auch eine beträchtliche Zahl von unsymmetrischen Diglyceriden und Triglyceriden von Grün und Theimer[1]) dargestellt, deren Aufzählung hier zu weit führen würde. Bei diesen Glyceriden wurde das Phänomen des „doppelten Schmelzens" seltener bemerkt; häufig jedoch wurde beobachtet, daß der Schmelzpunkt reiner Verbindungen nach längerem Lagern bald höher, bald tiefer als unmittelbar nach dem Kristallisieren lag. Hieraus folgt, daß man die Konstitution der aus natürlichen Fetten isolierten gemischten Glyceride nicht durch Vergleich mit synthetischen Glyceriden ermitteln kann. Für diesen Zweck hoffen die Verfasser in dem stufenartigen Abbau der Säureradikale im Glycerid mit Hilfe von konz. Schwefelsäure einen Weg gefunden zu haben (vgl. oben S. 407).

Auch Bömer[2]) hat in eingehender Weise die Umwandlung der labilen Form der Glyceride in die stabile Form studiert und die Bedingungen ausführlich beschrieben, unter denen der Umwandlungspunkt beobachtet werden kann. Dieser „Umwandlungspunkt" ist der bisher als sogenannter „erster Schmelzpunkt" aufgeführte Temperaturgrad. Die stabile Form ist die kristallinische Form, in welcher die Glyceride aus Lösungen erhalten werden. Bei reinen Glyceriden fällt der Umwandlungspunkt mit dem Schmelzpunkt der kristallisierten Form fast vollständig zusammen; bei unreinen Glyceriden liegt der Umwandlungspunkt niedriger. Man muß daher den Schmelzpunkt der aus Lösung kristallisierter Glyceride als maßgebend ansehen. Auf diesem Grundsatze fußend, hat Bömer nachgewiesen, daß in Rindstalg, Rindspreßtalg und Hammeltalg bzw. nur 1,5, 4,5 und 3 Proz. Tristearin vorhanden sind, welche durch recht häufiges Umkristallisieren rein erhalten wurden.

Die im Vorjahre erwähnte Spaltung[3]) von Hexabromoleïn in ein aktives Hexabromoleïn und eine aktive Dibromostearinsäure mittels Lipase ist seitens Neuberg und Rosenfeld[4]) nun etwas ausführlicher beschrieben worden. Lewkowitsch[5]) hat jedoch gezeigt, daß die beobachteten optischen Drehungen dem Ricinusöle zuzuschreiben seien, das mit der Lipase in den Versuch eingeführt wurde, und daß daher den anscheinend so bedeutungsvollen Beobachtungen durchaus keine Beweiskraft innewohne.

Lewkowitsch[6]) hat gezeigt, daß durch trockene Destillation des stark rechtsdrehenden Chaulmugraöles bei der Destillation über Zinkstaub ein stark rechtsdrehendes Gemenge von Kohlenwasserstoffen (Rohpetroleum?) erhalten wird.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1907, S. 1792. — [2]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 14, 97 (1907). — [3]) Dieses Jahrb. XVI, S. 397. — [4]) Biochem. Zeitschr. 7, 191 (1907). — [5]) Chem.-Ztg. 1908, S. 54. — [6]) Berichte 1907, S. 4161.

Systematik. Neue Öle und Fette. Bestandteile der Öle, Fette und Wachse.

Mit Hilfe des Ozons als Reagens will Molinari[1]) zwischen Verbindungen, die doppelt- und dreifach gebundene Kohlenstoffatome enthalten, unterscheiden, indem nur erstere zur Ozonidbildung[2]) befähigt sein sollen, während dreifach gebundene Kohlenstoffe überhaupt kein Ozon zu binden imstande sein sollen. Die Versuche, die den Beleg für die neue Methode bilden, wurden jedoch von Harries[3]) einer vernichtenden Kritik unterzogen.

Die folgenden neuen Öle und Fette sind im Laufe des Berichtsjahres beschrieben worden:

Himbeerkernöl (Krzizan), Jodzahl 174,8. Brombeerkernöl[4]) (Krzizan), Jodzahl 147,8. Kayaöl aus den Samen von Torreya nucifera (Tsujimoto[5]). Inukayaöl von Cephalotaxus drupacea (Tsujimoto[5]). Myrtensamenöl (Myrtus communis L.) (Scurti und Perciabosco[6]), Jodzahl 107,5. Tsubakiöl und Sasanquaöl aus den Samen von Thea japonica und T. sasanqua Nois (Tsujimoto[5]). Daua-Daua-Fett[7]) aus den Samen von Parkia Africana R. Br., die im gerösteten Zustande als „Sudankaffee“ bekannt sind (Finke[8]), Jodzahl 91,6. Canariöl (Java-Mandelöl) aus den Samen von Canarium commune L. (Wedemeyer[9]), Pastrovich[10]), Jodzahl 64,7. Gamboge-Butter[11]) von *Garcinia morella Desrouss.*, Jodzahl 55. Dieses Fett besteht wahrscheinlich aus Dioleostearin. — Fette von *Celastrus senegalensis*[11]), *Balanites aegyptiaca* (Zachunöl[12]), *Ximenia americana*[11]), *Datura metel*[11]). *Machilus Thunbergii* (Inukusuöl, Jodzahl 66, Tsujimoto[5]); *Cinnamomum camphora* (Kusuöl), Jodzahl 4,5, Tsujimoto[5]).

Ein Wachs, welches Ähnlichkeit mit dem Montanwachs[13]) zu besitzen scheint, ist von Zaloziecki und Hausmann[14]) aus Torf isoliert worden. Es wurden darin ein Alkohol und zwei Säuren nachgewiesen, so daß das Rohprodukt mit Recht den Namen „Torfwachs“ verdient.

Ein eingehendes Studium der Chaulmugrasäure (dieses Jahrb. XIV, S. 433) haben Barrowcliff und Power[15]) zu dem Schlusse geführt, daß dieser Säure die folgenden tautomeren Formeln zuzuschreiben seien:

---

[1]) Berichte 1907, S. 4154. — [2]) Dieses Jahrb. XVI, S. 399. — [3]) Berichte 1907, S. 4906. — [4]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1907, S. 263. — [5]) Journ. College Engineering Tokyo 1908, p. 75. — [6]) Gazz. chim. ital. 37, I, 483 (1907). — [7]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 14, 513 (1907). — [8]) Chem. Rev. 1908, S. 7. — [9]) Seifensieder-Ztg. 1907, S. 26. — [10]) Chem.-Ztg. 1907, S. 782. — [11]) Journ. and Proc. Asiatic Soc. of Bengal 3, 257 (1907). — [12]) F. Suzzi, I semi oleosi e gli oli. Für die Mailandausstellung 1906 veröffentlicht. — [13]) Chem. Technol. u. Anal. d. Öle usw. 2, 661. — [14]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 1141. — [15]) Journ. Chem. Soc. 1907, p. 557.

```
  //CH\                              /CH₂\
CH     CH(CH₂)₁₂COOH    und     CH——————C(CH₂)₁₂COOH
|      |                        |       |
CH₂————CH₂                      CH₂—————CH₂
```

die sich summarisch durch das folgende Formelbild zusammenfassen lassen:

```
   /CH\
CH—H ··· C(CH₂)₁₂COOH
|        |
CH₂——————CH₂
```

worin die punktierten Linien den Gleichgewichtszustand zwischen einem Wasserstoffatom und zwei Kohlenstoffatomen andeuten. — Ein gleiches gilt für die um zwei Kohlenstoffatome ärmere Hydnocarpussäure, die den Komplex $(CH_2)_{10}$, statt $(CH_2)_{12}$ in der Chaulmugrasäure, enthält.

Neben der Japansäure, welche bisher als einzige zweibasische Fettsäure in natürlichen Fetten bekannt war[1]), hat Schaal[2]) im Japanwachs zwei weitere zweibasische Säuren nachgewiesen, so daß wir jetzt Kenntnis von drei homologen Säuren, $C_{17}H_{34}(COOH)_2$, $C_{18}H_{36}(COOH)_2$ und $C_{19}H_{38}(COOH)_2$ haben. Die letztgenannte Formel kommt der Japansäure zu, der bisher die Zusammensetzung $C_{20}H_{40}(COOH)_2$ zugeschrieben wurde.

In einer Fortsetzung ihrer Studien über die pflanzlichen Phytosterine stellen es Windaus und Hauth[3]) als höchst wahrscheinlich hin, daß die meisten der als Phytosterin und unter anderen Namen beschriebenen Verbindungen (die den Hauptbestandteil des in pflanzlichen Ölen und Fetten vorkommenden „Unverseifbaren" ausmachen) vom Schmelzp. 135° identisch sind und am besten als Sitosterin zu bezeichnen sind. Das Sitosterin liefert beim Behandeln mit metallischem Natrium in amylalkoholischer Lösung Dihydrophytosterin, $C_{27}H_{48}O$, vom Schmelzp. 175°, welches noch ein Paar ungesättigter Kohlenstoffatome aufweist und als ein charakteristisches Derivat nicht nur zur Identifizierung des Sitosterins (Phytosterins), sondern auch zur Unterscheidung des Sitosterins von Cholesterin dienen kann. Denn bei der gleichen Behandlung mit metallischem Natrium liefert Cholesterin eine gesättigte Substanz (α-Cholestanol; Cyklocholesterin), welche wahrscheinlich kein Reduktionsprodukt, sondern ein Umlagerungsprodukt darstellt, indem die olefinische Bindung in eine cyklische verwandelt wurde. Hiernach würde Sitosterin (Phytosterin) zwei Paare, Cholesterin jedoch nur ein Paar ungesättigter Kohlenstoffatome in der Molekel enthalten. Im Anschluß hieran sei erwähnt, daß Stein[4])

---

[1]) Chem. Technol. u. Anal. d. Öle 1, 133. — [2]) Berichte 1907, S. 4784. — [3]) Ibid., S. 3681. — [4]) Inaug.-Dissert. Freiburg Breisgau (1905).

zu dem Schluß gelangte, daß das Cholesterin als ein kompliziertes Terpenderivat anzusehen ist.

Ein neues Phytosterin vom Schmelzp. 148°, dessen Acetat bei 124—125° schmilzt, ist von Tarbouriech und Hardy[1]) beschrieben worden.

Dem Nachweis von Stigmasterin und Sitosterin im Rüböl (dieses Jahrb. XVI, S. 403) ist nun der nämliche Befund für das „Rohphytosterin“ in der Kakaobutter seitens Matthes und Rohdich gefolgt[2]).

Analytische Untersuchungsmethoden.

a) Physikalische Methoden. Bei der Bedeutung, die den Polymerisationserscheinungen in der Fettindustrie zukommt (vgl. z. B. dieses Jahrb. XVI, S. 407), muß auf W. Normans[3]) negative Versuche, die Molekulargewichte von fetten Ölen in Phenol- und Benzollösung nach der kryoskopischen sowie ebullioskopischen Methode zu bestimmen, hingedeutet werden.

Zum Nachweise von geringen Mengen Kokosfett, bis zu 5 Proz. herab, in Butterfett bedient sich Hinks[4]) einer mikroskopischen Methode, indem er die Fettprobe unter genau vorgeschriebenen Bedingungen kristallisieren läßt, wobei sich das Kokosfett in leicht erkennbarer, kristallinischer Form ausscheidet.

b) Chemische Methoden. A. Haller[5]) hat nach seiner Methode der Alkoholyse[6]) Ricinusöl untersucht, und zwar mittels Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol und Isobutylalkohol, und hat das bereits bekannte Vorkommen von Ricinolsäure, Stearinsäure und Dihydroxystearinsäure darin bestätigen können. Dagegen gelang es ihm bisher nicht, die Angaben Hazura und Grüssners, daß zwei isomere Ricinolsäuren[7]) im Ricinusöle vorkommen, zu bestätigen. Nach Hallers Methode wurde von V. J. Meyer[8]) auch das Baumwollsamenöl untersucht. Es ergab sich zunächst, daß die von Hehner und Mitchell im Baumwollsamenstearin konstatierte Stearinsäure nicht nachgewiesen werden konnte, und wahrscheinlich aus einem Gemisch von Palmitinsäure und Arachinsäure bestand. (Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß eine Reihe vom Berichterstatter gemachter, noch nicht veröffentlichter Beobachtungen die allgemeine Anwendbarkeit der Hehner-Mitchellschen Stearinsäuremethode recht beträchtlich einschränken.) Die Fraktionierung der über 200° C bei 18 mm Druck siedenden Ester führte nicht zu einer Trennung der Säuren und es konnte nur das bereits bekannte Resultat bestätigt werden, daß Linolensäure im Kottonöle fehlt.

---

[1]) Bull. d. Scienc. Pharmacologiques 1907, p. 387. — [2]) Berichte 1908, S. 19. — [3]) Chem.-Ztg. 1907, S. 211. — [4]) Analyst 1907, p. 160. — [5]) Compt. rend. 144, 462 (1907). — [6]) Dieses Jahrb. XVI, S. 403 (1906). — [7]) Chem. Technol. u. Anal. d. Öle usw. 1, 130. — [8]) Chem.-Ztg. 1907, S. 794.

Der tief einschneidende Einfluß, den die Fütterung der Kühe mit Rübenköpfen, Rübenblättern, sowie Rüben überhaupt, auf die Zusammensetzung des Butterfettes ausübt, ist von Siegfeld[1]) sowie auch von Amberger[2]) studiert worden. Beide zeigen, daß die Reichert-Meissl-Zahlen, wie bereits bekannt, dadurch ansteigen, die Titrationszahlen der unlöslichen flüchtigen Fettsäuren aber in noch viel höherem Maße nach oben gehen, während die Jodzahlen recht niedrig werden (bis zu 21,8 herab). Da gleichzeitig die Verseifungszahlen recht hoch und die mittleren Molekulargewichte der unlöslichen Fettsäuren recht niedrig ausfallen, so würde man bei oberflächlicher Untersuchung solcher Butterfette leicht in den Fehler verfallen können, auf eine Fälschung mit Kokosfett zu schließen. Es scheint zweifellos, daß diese Veränderung des Butterfettes dem Einflusse des Zuckers in den Rüben zu verdanken ist, wie ja auch schon Hoppe-Seyler vor vielen Jahren gezeigt hat, daß aus Zucker auf rein chemischem Wege flüchtige Fettsäuren wie Buttersäure, Caprylsäure usw. erhalten werden können. Amberger hat auch durch direkte Verfütterung von Zucker an einigen Versuchskühen die oben erwähnten Veränderungen, wenn auch nicht in so tiefgreifender Weise wie bei Rübenfütterung, nachgewiesen. Ebenso wichtig ist der mit Hilfe derselben Versuchstiere erbrachte Nachweis, daß proteïnreiche Nahrung (wie z. B. Malz) Butterfett produziere, welches das entgegengesetzte Analysenbild aufweist, indem die Reichert-Meissl-Zahl, Titrationszahlen der unlöslichen flüchtigen Fettsäuren und Verseifungszahlen recht beträchtlich (von 25,5, 1,8 und 225,5, bzw. auf 16,7; 1,6 und 219,5) fallen, während die Jodzahl steigt (von 32,1 auf 39,2), so daß die jetzt von denselben Tieren produzierte Butter bei jedem Analytiker den Verdacht einer Verfälschung mit Margarine usw. erwecken müßte. Diese Tatsachen zeigen wieder einmal schlagend, wie umsichtig der Analytiker vorzugehen hat, wenn er nicht in die Falle gehen will, welche die verführerischen „Grenzzahlen" dem Unvorsichtigen stellen.

Eine prinzipiell neue Methode für den Nachweis von Schweinefett in anderen tierischen Fetten gründet Polenske[3]) auf die Beobachtung, daß die Differenz zwischen Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt für ein und dasselbe tierische Fett ziemlich konstant ist, während verschiedene tierische Fette auch verschiedene Zahlen aufweisen. So wurden für eine Reihe von Talgsorten die Differenzen 12,8—14,7, für Gänsefett 14,0—16,2 und für Butterfett (an zwei Proben) 11,8—14,3 ermittelt, während Schweinefett durch die hohen Differenzzahlen 19,2—20,6 charakterisiert ist. Mit Hilfe dieser Methode läßt sich Schweinefett im Gänsefett, auch Talg

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 13, 516 (1907). — [2]) Ibid., S. 616. — [3]) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 26, 3 (1907).



(über 15 Proz.) im Schweinefett nachweisen. Auch bei Butterverfälschungen mit Talg und Schweinefett wird diese Methode imstande sein, wertvolle Winke zu liefern.

Das Prinzip der Alkoholextraktion, das von Mecke und Mörrschok (dieses Jahrb. XIV, S. 438) bereits angegeben wurde, ist von Arnold[1]) weiter ausgearbeitet worden und durch eine Reihe von Beobachtungen an Schweinefett, Rindsfett, Kokosfett und Butterfett ergänzt worden. Die hierbei erhaltenen Resultate werden sich von Nutzen erweisen bei der Untersuchung von Margarine auf Vorhandensein von Butterfett oder Kokosfett, oder von beiden Fetten nebeneinander.

Ein Beitrag zum Nachweis minimaler Mengen von Paraffin in animalischen Fetten ist von Lewkowitsch[2]) geliefert worden.

Technische Produkte.

Die folgenden Monographien über einzelne Öle und Fette sind an dieser Stelle zu verzeichnen: Kaffeebohnenöl (W. L. A. Warnier[3]); Tunesische und Algerische Olivenöle, Archbutt[4]); Owalaöl (Imperial Institute[5]); Niamfett [Edie[6]), Lewkowitsch[7])].

Technische Verfahren.

Als neue Extraktionsmittel zum Ersatz von Chlorkohlenstoff werden von dem Konsortium für Chemische Industrie[8]) die folgenden Produkte empfohlen: Dichloräthylen (sym.), Trichloräthylen, Perchloräthylen, Tetrachloräthan (sym.), Pentachloräthan, Hexachloräthan. Die oben (S. 407) erwähnte Synthese von Glyceriden hat E. Twitchell unter Patentschutz gestellt[9]). Durch langsames Erhitzen von „nitrierten Ölen"[10]) auf 130° unter beständigem Rühren bei Luftzutritt erhält die Velvril Company eine kautschukartige Substanz, die unter Patentschutz[11]) gestellt ist.

Die von J. Petersen (dieses Jahrbuch XV, S. 422) bekannt gegebene Methode, Ölsäure zu Stearinsäure zu reduzieren, konnte wegen der geringen Ausbeute (15—20 Proz.) zu keinen technischen Verfahren führen. C. F. Böhringer u. Söhne[12]) erhielten „sehr gute" Ausbeuten bei Verwendung von Platin- und Palladiumelektroden, die mit einer schwammigen Oberfläche desselben Metalles überzogen waren, als Kathoden. Ölsäure und Erucasäure[13])

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 14, 179 (1907). — [2]) Chem. Rev. 1907, Nr. 3. — [3]) Pharm. Weekblad 1907, S. 1080. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, S. 453, 1185. — [5]) Bulletin Imp. Inst. 1907, p. 10. — [6]) Quart. Journ. Inst. Comm. Research in Tropics (Liverpool Univers.) 1907 (2), p. 124. — [7]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, p. 1265. — [8]) Chem.-Ztg. 1907, S. 1095. — [9]) Franz. Pat. 371689. — [10]) Vgl. Chem. Techn. und Anal. der Öle usw. 2, 597. — [11]) D. R.-P. 168359. — [12]) D. R.-P. 187788, 189332. — [13]) Vgl. aus Fokin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1907, S. 607.

(oder deren Ester) in alkoholischer Lösung unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure lieferten bei mäßiger Stromdichte Stearinsäure und Behensäure. Nickelelektroden gaben nur etwa ein Drittel der theoretischen Menge gesättigter Fettsäuren, während Kupfer noch weit geringere Ausbeuten lieferte. Im Anschluß hieran sei vorläufig erwähnt, daß es dem Berichterstatter durch Abänderung der früher eingehaltenen Bedingungen [1]) gelungen ist, Ölsäure fast quantitativ in Stearinsäure überzuführen.

In einem zusammenfassenden Vortrage „Moderne Anschauungen über die Konstitution der Seife" zeigt Lewkowitsch [2]), wie die Seifenindustrie in unbewußter Empirie bereits alle die Regeln beobachtet habe, welche die moderne physikalische Chemie als aprioristische Postulate dem Seifensieder als Richtschnur vorschreiben würde. Der Verfasser legt die Schwierigkeiten dar, die sich der Annahme der Merklenschen Ansichten (dieses Jahrb. XVI, S. 395) entgegenstellen, und beschreibt einige Versuche, die jedoch keine Lösung des Widerstreites der Meinungen herbeiführen. Er legte besonderen Nachdruck darauf, daß es nicht möglich sei, im Kessel eine Handelsseife herzustellen, deren Fettsäuregehalt 63 bis 64 Proz. übersteige, so daß also der Maximalgehalt an Reinseife in einer derartigen Handelsseife etwa 70 Proz. nicht überschreiten könne, während Merklen mehrere Analysen veröffentlicht hatte, die einen höheren Reinseifengehalt anzeigten. In der kürzlich erschienenen deutschen Übersetzung (von F. Goldschmidt. Halle a. S., W. Knapp, 1907) des Merklenschen Buches findet sich nun der Zusatz, daß Merklen eine Palmölseife hergestellt hätte, deren Reinseifengehalt 77 Proz. betrug. Der Berichterstatter zögert keinen Augenblick, den Analysenbefund für unmöglich zu erklären, falls eben tatsächlich eine marktfähige, im Kessel gesottene Seife vorlag.

B. Erdöle.

a) Petroleum.

Theorie der Erdölbildung.

Im Laufe der beiden letzten Jahre sind zahlreiche Arbeiten über die Entstehung des Petroleums veröffentlicht worden [3]), deren eingehende Erörterung an dieser Stelle sich wegen Raummangels verbietet, und auch darum unterbleiben kann, weil sie sämtlich von

[1]) Dieses Jahrb. XVI, S. 400 (1906). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1907 S. 951. Journ. Soc. Chem. 1907, p. 590. — [3]) Stahl, Chem.-Ztg. 1906, S. 18; Rakusin, ibid., S. 143, 1041, 1247; Engler, ibid., S. 711; Walden, ibid., S. 391, 1155, 1168; Marcusson, ibid., S. 789; ibid. 1907, S. 421; Kraemer, ibid. 1907, S. 677. Neuberg, Sitzungsber. der Königl. Preuß. Akad. der Wissensch. 1907, S. 451. Biochem. Ztg. 1907, S. 199.

Engler[1]) in einem zusammenfassenden Aufsatze kritisch beleuchtet worden sind. Am Schlusse dieser Studie legt Engler sein „Glaubensbekenntnis" in 20 Sätzen nieder. Er lehnt die anorganische Hypothese definitiv ab, weil sie nicht imstande sei, das Auftreten pyridinartiger Stickstoffbasen und die optische Aktivität der Petrole zu erklären. Daher will er dem von Charitschkoff[2]) erbrachten Nachweis leicht löslicher Aminbasen im Begleitwasser der russischen Petrole sowie den Einwänden de Wildes[3]) zugunsten der Mineraltheorie keine Geltung zuerkennen. Engler spricht sich dagegen auf Grund der bekannten geologischen[4]) sowie chemischen Gründe für die Entstehung des Petroleums aus organischer Substanz aus und macht nur den Vertretern der Bildungshypothesen aus pflanzlichen Stoffen [Potonié[5]), Walden, Kraemer] die Konzession, daß er neben dem früher von ihm fast ausschließlich vertretenen animalischen Ursprunge auch pflanzliche „Fettstoffe", worunter er nun auch Wachse[6]) (z. B. das Algenwachs Kraemers) versteht, als Muttersubstanz des Petroleums zuläßt. Ein ganz besonders wichtiges Argument für seine Entschiedenheit bildet für Engler die [zuerst von Soltsien[7]) beobachtete] optische Aktivität der Petrole, als deren Ursache er den Gehalt der tierischen und pflanzlichen Fette an Cholesterin und Phytosterin erblickt, welch letztere unter Druck optisch-aktive Kohlenwasserstoffe liefern (was betreffs Cholesterin bekannt war[8]) und für Phytosterin von Engler experimentell festgestellt wurde). Engler betitelt daher seinen letzten Aufsatz[9]) geradezu „Cholesterin, das Substrat der optischen Aktivität des Erdöls". Das Petroleum wäre demnach nach dem Verschwinden der Proteïnsubstanzen und der Hydrolyse der Fette unter Einwirkung von Wärme und Druck[10]) aus den Fettsäuren und dem zurückgebliebenen Cholesterin und Phytosterin entstanden.

---

[1]) Petroleum 1897, S. 849, 912, 964, 1021. — [2]) Journ. russ. phys. Ges. 38, 1275 (1906). — [3]) Monit. scient. [4] 21, 306 (1907). — [4]) Vgl. auch Monke und Beischlag, Zeitschr. f. prakt. Geologie 1906 [13], S. 1, 65, 421, die gegen die Mineraltheorie aus geologischen Gründen auftreten. — [5]) Dieses Jahrb. XV, S. 426 (1905). — [6]) Bekanntlich liefern ja auch Wachse bei der Druckdestillation Kohlenwasserstoffe. Vgl. Lewkowitsch, Chem. Technologie u. Analyse der Öle, Fette und Wachse 1, 39; ibid. 2, 464, 465, 475. — [7]) Vgl. Chem. Technologie der Öle usw. 2, 535. Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß der Berichterstatter die letzthin so häufig zitierte und als unerklärlich hingestellte Angabe Biots aus dem Jahre 1838, eine stark linksdrehende „Naphte" beobachtet zu haben, damit erklärt, daß Biot den Vorlauf eines französischen Terpentinöles in den Händen hatte. — [8]) Vgl. Lewkowitsch, Chem. Techn. der Öle 2, 732. — [9]) Petroleum 1908, S. 60. — [10]) Auch Potonié nimmt solche gewaltsame Änderung des Sapropelschlammes für die Bildung des Petroleums an. Bemerkenswert hierzu ist Stahls Einwand, daß schon allein die große Ausdehnung des Areals einer solchen Annahme Schwierigkeiten bereite.

Der Behauptung Neubergs (der von der falschen Ansicht ausgeht, daß „weder die Fette noch ihre Spaltungsprodukte ein Drehungsvermögen besitzen“), daß das Petrol aus den niederen optisch-aktiven Fettsäuren, Valeriansäure und Capronsäure, die bei der Eiweißfäulnis pflanzlicher wie tierischer Stoffe entstehen mögen, im Verein mit Fetten (Oleïn) oder höheren Fettsäuren unter Druck gebildet worden sei, räumt Engler allerdings nur sehr untergeordnete Bedeutung bei. Seitdem hat jedoch Lewkowitsch[1]) gezeigt, daß den Neubergschen Versuchen (s. oben S. 409) keine Beweiskraft innewohne. Speziell im Falle der Neubergschen Theorie der Erdölentstehung fehlt der Gegenbeweis, daß ohne Zusatz von Oleïn und Ölsäure kein optisch-aktives Kohlenwasserstoffgemisch entstehe. Bildet es sich tatsächlich, so wäre dies auch noch nicht als Beweis dafür anzusprechen, daß die aus den Proteïnen hervorgehenden optisch-aktiven Fettsäuren den „souveränen Platz“ bei der Erdölbildung einnehmen, wie Neuberg meint, sondern der Versuch würde nichts mehr und nichts weniger beweisen, als daß sich aus optisch-aktiven Fettsäuren, wie vorauszusehen, optisch-aktive Kohlenwasserstoffe bilden, was auch tatsächlich für die Ricinolsäure, welche bekanntlich optisch-aktiv ist, sogar von Neuberg selbst gezeigt wurde.

Überdies sind ja bei weitem nicht alle Petrole optisch-aktiv; Zaloziecki und Klarfeld haben erst kürzlich in einer sorgfältigen Studie dargetan, daß optisch-aktive und optisch-inaktive Petrole selbst nahe beieinander vorkommen. Allerdings ließe sich auch diese Erscheinung von den Vertretern der organischen Hypothese, die ihr Heil in der Aktivität der Erdöle finden, leicht erklären, indem sie für solche Petrole nur die weitere Hypothese auszusprechen brauchen, daß bei der Umwandlung des linksdrehenden Cholesterins (und Phytosterins) in rechtsdrehende Kohlenwasserstoffe der Wechsel des Vorzeichens gerade bei Null stehen geblieben sei. Für diese Petrole ist jedoch ebenso gut die Erklärung berechtigt, daß hier rein anorganische Prozesse ihr Spiel gehabt hätten.

Der Berichterstatter kann sich daher der Ansicht nicht verschließen, daß Engler mit seiner letztgenannten Ansicht über das Ziel hinausschieße. Auch Zaloziecki und Klarfeld[2]) können sich der Englerschen Anschauung nicht anschließen und halten unter Ausschluß einer gewaltsamen Spaltung der Fettsäurereste an Zalozieckis Bitumenisationstheorie fest. Der Berichterstatter möchte daher seiner an dieser Stelle (dieses Jahrb. VI, S. 384) ausgesprochenen und erst kürzlich wiederholten Meinung[3]) noch einmal

[1]) Chem.-Ztg. 1908, S. 54. — [2]) Ibid. 1907, S. 1155, 1170. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1908, 147.

Raum geben, daß die Natur nicht nach Schablonen arbeite und daß bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse der Mineraltheorie Gleichberechtigung mit der Hypothese der organischen Entstehung einzuräumen sei. Der an die Vertreter der Mineraltheorie gerichteten Aufforderung Englers, die optische Aktivität vieler Erdöle zu erklären, kann die Forderung entgegengehalten werden, die optische Neutralität anderer Öle ohne die oben vom Berichterstatter selbst suggerierte Ausfluchtshypothese zu erklären. Stimmt man beiden Bildungsmöglichkeiten zu, so läßt sich die optische Aktivität vieler Petrole auch durch Bildung aus optischaktivem Material erklären, selbst wenn man mit Engler die fossilen Harze als Muttersubstanz ausschließt. So hat Lewkowitsch[1]) kürzlich gezeigt, daß das optisch-aktive Chaulmugraöl, dessen Aktivität auf der Konfiguration der Fettsäuren beruht, ein optischaktives Gemisch von Kohlenwasserstoffen — ein künstliches Petroleum — liefert. Nun mag man wohl einwenden, daß dies etwas weit hergeholt sei, weil dieses Öl eine Seltenheit sei. Dieses Öl ist jedoch nur ein einziger Repräsentant einer Familie von — bis jetzt — drei rechtsdrehenden Fetten, und es darf nicht übersehen werden, daß die wenigsten exotischen Fette bisher auf optische Aktivität geprüft worden sind. Erst ganz kürzlich hat Lewkowitsch[2]) das neue Fett von Carapa grandiflora als linksdrehend befunden. An Quantitäten optisch-aktiven Fettmateriales mangelt es daher ebensowenig wie an Cholesterin und Phytosterin. Parenthetisch mag noch zugesetzt werden, daß es im Englerschen Sinne der Petrolbildung gar nicht der vorangehenden Hydrolyse der Fette bedarf, da Lewkowitsch aus den optischaktiven Glyceriden selbst in Gegenwart reduzierender Agenzien die aktiven Kohlenwasserstoffe direkt erhielt.

Nachdem die vorangehenden Zeilen bereits niedergeschrieben waren, erschien eine Arbeit von Mailhé[3]), in der eine Übersicht über die neueren Fortschritte mit Hilfe der Sabatier-Senderensschen Synthese der Petroleumkohlenwasserstoffe gegeben wird. Es wird gezeigt, wie man durch Überleiten von Acetylen über fein verteilte Metalle je nach der Temperatur und der Wahl des fein verteilten Metalles verschiedenartige Kohlenwasserstoffgemische erhalten kann, die in ihrer Zusammensetzung den natürlichen Petrolen Kanadas, Pennsylvanias, Galiziens und des Kaukasus entsprechen.

---

[1]) Berichte 1907, S. 4161. — [2]) Analyst 1908, p. 186. — [3]) Chem.-Ztg. 1908, S. 244 (aus Paul Sabatiers Laboratorium).

Petroleumfelder.

In der Nähe von Boonah, Distrikt Boonah, Queensland, ist in einer Tiefe von 100 Fuß ein Lager eines schweren Erdöles aufgefunden worden.

Die Anzeichen mehren sich dafür, daß sich reiche Petroleumlager (sowie Asphaltvorkommen) entlang der Westküste von Afrika von der Goldküste bis nach Angola herab vorfinden.

In der folgenden Tabelle finden sich statistische Angaben über die Weltproduktion an Rohpetroleum.

Weltproduktion an Rohpetroleum:

	Barrels von 42 amerikanischen Gallonen
Vereinigte Staaten . . .	126 493 936
Rußland	59 043 829
Sumatra, Java und Borneo	7 399 024
Galizien	5 467 967
Rumänien	6 378 184
Indien	4 015 803
Japan	1 341 157*
Kanada	569 753
Deutschland	579 101
Peru	42 419
Italien	50 000*
Alle anderen Länder . .	30 000*

* Schätzung.

Die Gesamtproduktion von Naturgas in den Vereinigten Staaten ist für das Jahr 1906 zum ersten Male — versuchsweise — in Quantitäten angegeben worden. Die Schätzung ist in umstehender Tabelle wiedergegeben.

Hierzu mag bemerkt werden, daß Engler und Rosner[1]) im Laufe einer Untersuchung der Crackinggase eines russischen Rohöles zu dem Schlusse gelangt sind, daß die natürlichen Erdölgase und die Crackinggase auf analoge Entstehungsursachen zurückzuführen seien.

Mächtige Lager von Ozokerit sind auf der Insel Tscheleken aufgefunden worden; bis jetzt ist aber über die Qualität des Erdwachses keine zuverlässige Untersuchung veröffentlicht worden.

Die einheimische Produktion Japans an Erdöl ist infolge verbesserter Verkehrsmittel in stetigem Zunehmen begriffen, wie sich

[1]) Österr. chem. u. techn. Zeit. 1906, Nr. 9.

Staat	Menge in 1000 Kubikfuß[1])	Wert insgesamt für Dollar
Pennsylvanien	138 161 385	18 558 245
Ohio	45 436 020	7 145 809
Westvirginien	119 400 392	13 735 343
Kansas	69 322 633	4 010 986
Missouri	33 500	7 210
New York	2 547 769	672 795
Indiana	7 861 140	1 750 715
Kentucky	789 154	287 501
Oklahoma	3 520 396	259 862
Kalifornien	153 021	134 560
Alabama, Louisiana, Texas	1 038 569	150 695
Illinois	409 556	87 211
Colorado	23 567	22 800
Arkansas, Wyoming	120 500	34 500
South Dakota	22 900	15 400
Tennessee	2 000	300
	388 842 562	46 873 932

aus folgender Zusammenstellung ergibt, welche die Förderung in Niiagata-ken angibt:

	Koku[2])
1898	152 400
1900	299 700
1902	408 221
1904	509 275
1905	562 338

Schließlich sei noch auf vereinzelte Vorkommen von Öl (Hall[3]) und Paraffin (Bedson[4]) in Kohlenlagern hingewiesen.

Systematik.

Einen interessanten Beitrag zur Frage der Systematik der Rohpetrole hat Charitschkoff in einem Vortrage auf dem Bukarester Petroleumkongreß gegeben. — Aus der Untersuchung einer Probe Wietzer Rohöls (nach den üblichen Methoden) folgern

[1]) Unter atmosphärischem Druck gemessen. — [2]) 1 Koku = etwa 180 Liter. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, p. 1223. — [4]) Ibid., p. 1224.

F. B. Ahrens und J. Riemer[1]), daß das Öl zum weitaus größten Teile aus ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehe, während Paraffine und Naphtene nur in den niedrigsten Fraktionen vorwiegen.

Zaloziecki und Hausmann[2]) haben die Benzine von 13 galizischen Rohölen, deren spezifische Gewichte zwischen 0,7645 und 0,9072 lagen, auf das Vorhandensein aromatischer Kohlenwasserstoffe untersucht und sehr beträchtliche Mengen derselben konstatiert. Die galizischen Öle (ebenso wie die rumänischen) unterscheiden sich durch ihren großen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen von den amerikanischen, russischen, deutschen und „indischen“ Ölen, so daß erstere als ein besonderer Typus von Erdölen angesehen werden können (vgl. dieses Jahrb. X, S. 391). Ob die Höhe des Paraffingehaltes in einem Zusammenhange mit der Menge der aromatischen Kohlenwasserstoffe steht, kann erst durch eingehendere Untersuchungen erwiesen werden. — In dem zwischen 35 und 70° siedenden Anteile des Campina(Rumänien)-Rohöls findet Poni[3]) bis zu 20 Proz. aromatischer Kohlenwasserstoffe.

H. O. Jones und H. A. Woottom[4]) untersuchten Borneoöle aus dem Keotei-Distrikte. Die niedrig siedenden Fraktionen enthalten beträchtliche Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, m-Xylol und Mesitylen) und zwar etwa 25 bis 40 Proz. Auch Naphtalin wurde in beträchtlicher Menge (6 bis 7 Proz.) gefunden.

Die höher siedenden Fraktionen des Borneoöles sind optisch-aktiv und zwar linksdrehend, während die aktiven amerikanischen und russischen Öle (soweit unsere jetzige Erfahrung reicht) rechtsdrehend sind. (Hierzu sei bemerkt, daß Engler einige linksdrehende javanische Erdöle beobachtet hat.)

Untersuchungsmethoden.

Die chemischen Untersuchungsmethoden der Petrole liegen noch sehr im Argen, was im Hinblick auf unsere mangelhafte Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der meisten Erdöle, ganz besonders der in geringen Mengen vorkommenden „Pech-“ oder „Asphalt“stoffe, nicht wundernehmen kann. Daher kann hier auf die so häufig gemachten Anläufe einzelner Beobachter nur verwiesen werden, wie auf die Aufsätze Kisslings[5]): „Über Kon-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 1557. — [2]) Ibid., S. 1761. — [3]) Monit. Petr. Roum. 1907, No. 20. — [4]) Journ. Chem. Soc. 1907, p. 1146. — [5]) Chem.-Ztg. 1906, S. 932; 1907, S. 328, 348.

stanten in der Mineralschmierölanalyse"; Marcusson und Schlüters: „Die Bestimmung von Paraffin in Ozokerit und Ceresin"; Charitschkoffs: „Über die Bestimmung von Pech- (Asphalt) in Naphta[1]); M. Wegers: „Über die Bromzahl des Petroleums; Holde und Eickmanns[2]): „Über verharzte Produkte in Mineralölen".

b) Asphalt.

Die nahen verwandtschaftlichen Beziehungen des Asphaltes zum Petroleum, die sich ganz besonders bei westafrikanischen Asphalten und asphaltähnlichen Petrolen, welche dem Berichterstatter zur Untersuchung vorlagen, kundgeben, sind Veranlassung, den Asphalt in diesem Jahresberichte fortan dem Petroleum anzureihen.

Einer Monographie des United States Geological Survey seien folgende statistische Angaben über die Asphaltproduktion Amerikas entnommen, wobei zu bemerken ist, daß die Zahlen außer natürlichen Asphalten (wie Maltha, Wurtzilit usw.) auch Asphaltöl — etwa 100 900 short tons in 1905 — einschließen. Dieses Asphaltöl wird besonders bei der Destillation usw. des asphaltreichen kalifornischen Rohöles gewonnen.

	Short tons (2000 lb.)
Bituminöser Sandstein	24 085
Mastic	2 543
Mastic, raffiniert	24 178
Maltha	9 900
Wurtzilit und Gilsonit	12 947
Grahamit	1 952
Asphaltöl	62 454
	138 059

Eine neue Methode, den Bitumengehalt in Stampfasphalten zu gewinnen, ist von Bornemann[3]) angegeben worden.

c) Braunkohlenöle.

Bei der Untersuchung eines thüringischen Paraffins erhielt Krafft[4]) durch fraktionierte Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes die in der folgenden Tabelle aufgeführten Normalparaffine.

[1]) Petroleum 1907, S. 99, 101. — [2]) Ibid., S. 1077. — [3]) Chem.-Ztg. 1907, S. 500. — [4]) Berichte 1907, S. 4779.

Formel	Siedepunkt bei 0 mm Druck °C	Schmelzpunkt °C	Spez. Gew. eben flüssig
$C_{19}H_{40}$	109	31,8—32	—
$C_{20}H_{42}$	117,5	36,3—36,6	0,7775
$C_{21}H_{44}$	125,5	39,9—40,2	0,7778
$C_{22}H_{46}$	130,5	44,0—44,5	0,7776
$C_{23}H_{48}$	138	47,2—47,5	0,7799
$C_{24}H_{50}$	145,5	50,7—51,3	0,7781
$C_{25}H_{52}$	152,5	53,8—54	0,7785
$C_{26}H_{54}$	160	56,8—57	0,7787
$C_{27}H_{56}$	167	etwa 59,4	0,7789
$C_{28}H_{58}$	173,5	etwa 61,6	0,7792
$C_{29}H_{60}$	179	63,6—64,1	0,7797
$C_{30}H_{62}$	186	65,6	0,7797
$C_{31}H_{64}$	193,5	68,4	0,7799
$C_{32}H_{66}$	201	69,8	0,7798
$C_{33}H_{68}$	208	71,8	0,7801
$C_{34}H_{70}$	215	etwa 73	0,7806
$C_{35}H_{72}$	222	etwa 74	0,7813
$C_{36}H_{74}$	etwa 230	etwa 76	0,7819

Teer- und Farbenchemie I.

Von

P. Friedlaender.

Der Begründer der Teerfarbenindustrie, deren 50 jähriges Bestehen vor einem Jahre den Anlaß zu einer schönen Feier bot, hat ihr Jubiläum nur um ein Jahr überlebt. Am 14. Juli 1907 starb im Alter von 69 Jahren W. H. Perkin unerwartet an den Folgen einer Lungenentzündung. Seine Verdienste um die Gründung und Entwickelung der Farbenchemie sind so bekannt, daß es erübrigt, an dieser Stelle ausführlich darauf einzugehen. Die Wissenschaft verliert in ihm einen unermüdlichen Forscher, der bis zu seinem Tode an dem Ausbau neuer fruchtbarer Gebiete tätig war.

Am 17. Juni 1907 verschied im Alter von nur 57 Jahren J. Janowsky als Fachvorstand der Staatsgewerbeschule zu Reichenberg, zu deren Ansehen er als Lehrer wie als wissenschaftlicher Forscher wesentlich beigetragen hatte.

Für die Biographie des schon 1894 verstorbenen Z. Roussin [1]) ist die chemische Welt und speziell die Farbenindustrie den Verfassern A. Balland und D. Luizet zu großem Dank verpflichtet. Außer der sachkundigen Schilderung der Leistungen Roussins auf dem Gebiete der Farbenfabrikation, die ihm mit die ersten heute noch wichtigsten Azofarben verdankt, bringt die Biographie die Schilderung eines vielseitig und vollständig ausgefüllten Daseins, dem ein tragischer Tod im Laboratorium ein zu frühes Ende setzte. Das bekannte Lehrbuch der Farbenchemie von G. v. Georgievics [2]) erschien in neuer Auflage.

Zwischenprodukte der Teerfarbenindustrie.

Wenn auch auf diesem Gebiete die Auffindung neuer wichtiger Verbindungen kaum noch zu erwarten und in der Tat auch dies-

---

[1]) Le chimiste Z. Roussin, Paris 1908, S.-B. Baillière & fils. — [2]) 1907, Fr. Deuticke.

mal nicht zu verzeichnen ist, sind doch Verbesserungen in den Darstellungsmethoden bereits bekannter Körper, die dadurch ev. einer technischen Verwertung zugeführt werden können, kaum minder wichtig und wesentlich. Aus diesem Gesichtspunkte sei hier eine Anzahl von Arbeiten referiert, auch wenn dieselben noch nicht in allen Fällen praktische Konsequenzen gehabt haben. Dieselben liegen ausschließlich auf dem Gebiete der aromatischen Chemie, von hierher gehörigen Fettkörpern sei nur auf eine zusammenfassende Schilderung der Fortschritte der Milchsäurefabrikation hingewiesen [1]).

Die technisch wichtige Frage, unter welchen Bedingungen Halogen in den Benzolkern oder in die Seitenkette des Toluols eintritt, hat F. H. van der Laan [2]) in einer ausführlichen Arbeit über die Bromierung des Toluols behandelt. Danach ist der beste Katalysator für Kernbromierung Aluminium, während roter Phosphor die Bildung von Benzylbromid befördert. Belichtung scheint nicht den bisher angenommenen Einfluß auszuüben, in sehr viel höherem Maße jedenfalls die Temperatur. V. Thomas [3]) fand, daß Thallochlorid bei der Chlorierung aromatischer Verbindungen etwa wie Eisenchlorid wirkt [4]).

Bei der Chlorierung von p-Bromanilin beobachteten W. W. Reed und K. J. Pr. Orton [5]) neben o, o-Dichlor-p-bromanilin die gleichzeitige Bildung verschiedener anderer Trihalogenaniline, weil hierbei Brom (partiell) durch Chlor verdrängt wird. Eine glatte Dichlorierung gelang durch Erhitzen des Bromanilins mit dem bequem zugänglichen Acetchloraminodichlorbenzol $CH_3CO.NCl—C_6H_3Cl_2$, dessen Gewinnung beschrieben wird.

Die Darstellungsmethoden aromatischer Nitroverbindungen haben keine Veränderung erfahren. Über die Nitrierung verschiedener aromatischer Verbindungen mit Salpetersäure und Essigsäureanhydrid als wasserentziehendem Mittel [6]) machte K. J. P. Orton weitere Mitteilungen [7]). Von Interesse ist, daß die Nitrierung von Dimethylanilin erst gelingt, wenn eine Spur salpetriger Säure zugegen ist.

Fred. Reverdin und Fr. Dinner [8]) haben ihre Untersuchungen über die Nitrierung von p-Aminophenolderivaten [9]) weiter fortgesetzt. Beim Nitrieren von p-Aminophenol, in dem in der Aminogruppe ein Wasserstoff durch Acetyl oder Sulfotoluol, in der Hydroxylgruppe durch Sulfotoluol ersetzt ist, treten 1 und 2 Nitrogruppen zum Stickstoff in die o-Stellung, weiterhin findet

[1]) G. Schäfer, Chem. Zeitschr. 6, 177. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 26, 1. — [3]) Compt. rend. 144, 32. — [4]) Vgl. dieses Jahrb. VIII, S. 154 (1898); IX, S. 153 (1899). — [5]) Journ. Chem. Soc. 91, 1543. — [6]) Vgl. dieses Jahrb. XVI, S. 418 (1906). — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 370. — [8]) Ibid. 40, 2848. — [9]) Vgl. dieses Jahrb. XVI, S. 419 (1906).

Nitrierung des Toluolrestes statt. Bei der Verseifung entsteht 3-Nitro- bzw. 3, 5-Dinitro-4-aminophenol. Bei energischer Nitrierung von Diacet-p-aminophenol erhielt R. Meldola[1]) ein neues Trinitroacetaminophenol (I), in welchem eine o-Nitrogruppe * sehr leicht gegen Aminreste ausgetauscht werden kann:

I: OH, NO_2, O_2N, NO_2 *, $NH.COCH_3$
III: $NH.COCH_3$, NO_2, $N.(CO)_2C_6H_4$ ←
II: $NH.COCH_3$, $N(CO)_2C_6H_4$ →
IV: $NH.COCH_3$, NO_2, $N.(CO)_2C_6H_4$

Aus Acetylphthalyl-p-phenylendiamin (II) entstehen nach A. Chazel[2]) verschiedene isomere Nitroderivate, je nachdem die Nitrierung mit rauchender Salpetersäure (III) oder mit Salpeterschwefelsäure (IV) durchgeführt wird.

Auf die an einigen aromatischen Verbindungen von J. Meisenheimer[3]) beobachteten Umlagerungen zu Chinonoximen sei hier nur hingewiesen, desgleichen auf das Auftreten verschiedener (physikalischer?) Modifikationen[4]) bei Nitrobenzol, o-Nitrotoluol (o-Toluidin), die sich namentlich durch ihren Schmelzpunkt voneinander unterscheiden.

Hinsichtlich der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen stehen alle neueren Beobachtungen mit dem Haberschen Schema der stufenweisen Bildung der verschiedenen sauerstoffärmeren und wasserstoffreicheren Derivate im Einklang. Auch das Auftreten von Chloraminoprodukten wird ohne weiteres verständlich, wenn man annimmt, daß bei der Reduktion intermediär gebildetes Hydroxylaminderivat sich mit Salzsäure zu —NHCl umsetzt, das sich dann in NH_2, Cl umlagert. Die günstigsten Bedingungen für die Bildung chlorierter Basen sind denn auch nach J. J. Blanksma[5]) die, daß man bei Gegenwart eines großen Überschusses von Salzsäure langsam reduziert, um der Hydroxylaminverbindung Gelegenheit zur Umsetzung zu geben, ehe sie zum Amin weiter reduziert wird. Nach diesem Prinzip bilden sich beträchtliche Mengen o- und p-chlorierte Basen, wenn man zur salzsauren Suspension von Nitrobenzol, Nitrotoluolen usw. allmählich Zinn zusetzt.

Die bereits referierten Untersuchungen über die elektrolytische Reduktion von Dinitrokörpern[6]) wurden von K. Brand[7])

[1]) Journ. Chem. Soc. 89, 1935. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3177. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 355, 249. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 508, A. Knövenagel. — [5]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 25, 365. — [6]) Dieses Jahrb. XVI, S. 420 (1906). — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3224.

(zusammen mit H. Zoeller) fortgesetzt und auf 2,6- und 2,4-Dinitrotoluol ausgedehnt, wobei analoge Resultate erhalten wurden, wie beim m-Dinitrobenzol; in alkalischer Flüssigkeit entstehen Azoxy- und Azotoluole, in saurer Nitrotoluidine, in neutraler Nitrohydroxylaminotoluole entsprechend den bisherigen Erfahrungen.

Bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrobenzylsulfosäure erhielten L. Weiss und K. Reiter[1]) ebenfalls in normaler Weise in alkalischer Lösung die entsprechenden Azokörper, in schwach saurer die Aminoverbindungen, in stark saurer infolge Umlagerung der intermediären Hydroxylaminderivate Oxyaminobenzylsulfosäuren.

B. Flürscheim[2]) präzisierte die Bedingungen, unter denen bei der sauren Reduktion von Nitrokörpern die Bildung von Azoxyverbindungen befördert bzw. verhindert wird.

Von chemischen Reduktionsmitteln sei hier auf die Verwendbarkeit von rotem Phosphor hingewiesen (Th. Weyl[3]). Durch Erhitzen von Nitrobenzol mit Wasser und Phosphor auf 100° entsteht glatt Anilin, bei wenig höherer Temperatur, 110 bis 115°, tritt aber bereits Ammoniak auf, bei Gegenwart von Salzsäure entsteht gleichzeitig Chloranilin; bei Gegenwart von Alkalien wirkt der entstehende Phosphorwasserstoff als reduzierendes Agens und bedingt die nicht sehr glatte Bildung von Azo- und Azoxyderivaten.

Die schon früher[4]) beobachtete Bildung von Sulfamaten (—$NH.SO_3H$) bei der Einwirkung von Natriumhydrosulfit (und Trinatriumphosphat) konnten A. Seyewetz und Bloch[5]) noch an einigen weiteren Nitroverbindungen konstatieren, dagegen liefert α-Nitronaphtalin mit diesem Reduktionsmittel in guter Ausbeute Naphtionsäure. Neu ist ferner die Verwendung von Hydrazin. Nach den Beobachtungen von Th. Curtius und H. Fr. Bollenbach[6]) entsteht aus o, p-Dinitrobenzoësäure selbst bei Einwirkung von überschüssigem N_2H_4 in glatter Reaktion p-Nitroanthranilsäure.

Auf dem Gebiete der Phenole ist es von Interesse, daß die charakteristischen Färbungen, die zahlreiche dieser Verbindungen und ihre Derivate mit Eisenchlorid liefern, sehr wahrscheinlich auf die Bildung von Ferrisalzen zurückzuführen sind, bei denen nur die OH-Gruppen beteiligt sind. Es gelang F. Raschig[7]), aus o-Kresoldisulfosäure gelbe Kristalle eines Salzes von der Zusammensetzung $Fe(OC_6H_2CH_3(SO_3H)_2)_3$ zu isolieren, das sich in Wasser tief blau löst und von Alkalien sofort zersetzt wird.

---

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 355, 175. — [2]) Proc. Chem. Soc. 23, 163. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4340; 40, 970. — [4]) Dieses Jahrb. XVI, S. 422 (1906). — [5]) Bull. Soc. Chim. (4) 1, 320. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. 76, 281. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 2065.

Die Sulfurierung des Phenols wurde sehr eingehend von J. Obermiller[1]) studiert. Entgegen älteren Angaben konnte konstatiert werden, daß die Bildung von Phenol-o-sulfosäure selbst bei niederen Temperaturen und etwas verdünnter Schwefelsäure stets gegen die der p-Säure stark zurücktritt. Für die Trennung beider eignen sich die Baryum- und Magnesiumsalze; o-$C_6H_4OHSO_3$ba ist schwerer, o-$C_6H_4OHSO_3$mg leichter löslich als das entsprechende p-Salz. Über die Kupfersalze der o- und p-Phenolsulfosäure, von denen die o-Verbindungen ausgesprochene Neigung zur Komplexbildung zeigen, machten H. Ley und O. Erler[2]) interessante Mitteilungen.

Im Gegensatze zu den Angaben von K. Holdermann[3]) ergibt sich aus den Untersuchungen von O. Dimroth und W. v. Schmädel[4]), daß in der Tat bei der Sulfurierung von Benzoësäure in Gegenwart von Quecksilbersulfat o-Sulfobenzoësäure entsteht, wenn auch nur zu etwa 5 Proz. Daß die Menge derselben nicht größer ist, liegt daran, daß intermediär gebildete o-Mercuribenzoësäure durch Schwefelsäure wieder rückwärts zu Benzoësäure gespalten wird und dann die direkte Sulfurierung rascher verläuft, als die indirekte des Quecksilberderivats. Beim Anthrachinon liegen die Verhältnisse offenbar umgekehrt und die (intermediäre) Bildung von Mercuriverbindungen konnte hier praktisch (zur Darstellung von Anthrachinon-α-sulfosäuren) verwertet werden[5]).

Das Gleiche scheint auch nach den interessanten Untersuchungen von A. Reissert[6]) bei einigen Nitrotoluolen nicht ausgeschlossen. Durch Einwirkung von Quecksilberoxyd und Natronlauge geht o-Nitrotoluol verhältnismäßig leicht und glatt in eine Quecksilberverbindung (I) über, die mit Säuren Salze liefert, z. B. $NO_2 . C_6H_4 . CH(HgCl)_2$, und verschiedener Umsetzungen fähig ist, sie läßt sich durch konzentrierte Salzsäure in Anthranil (II), durch salpetrige Säure sehr glatt in o-Nitrobenzaldehyd (III) überführen:

II (CH, O, N) ← I ($CH<^{Hg}_{Hg}>O$, NO_2) → III (CHO, NO_2)

für welchen eine befriedigende Darstellungsmethode durch direkte Oxydation von o-Nitrotoluol noch immer nicht ausfindig gemacht werden konnte. Das gleiche Problem wurde neuerdings wieder beim Toluol von P. Woog[7]) bearbeitet, welcher die Oxydation

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3623. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 56, 401. — [3]) Dieses Jahrb. XVI, S. 422 (1906). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2411. — [5]) Vgl. dieses Jahrb. XIII, S. 502 (1903); XIV, S. 512 (1904). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4209. — [7]) Compt. rend. 145, 124.

desselben mit Luft bei höherer Temperatur und Anwesenheit von Katalysatoren studierte. Von letzteren bleiben Pt, CuO, NiO, Fe_2O_3, Mn_3O_4 bei niederen Temperaturen ohne Wirkung, während bei höheren (250—280°) fast vollständige Verbrennung eintritt. Bei Verwendung von Koksstücken konnte bei 370° eine reichliche Bildung von Benzoësäure konstatiert werden. H. D. Law und F. M. Perkin[1]) stellten fest, in welcher Menge sich (homologe) Benzaldehyde bei der Einwirkung verschiedenartiger Oxydationsmittel aus Benzolhomologen gewinnen lassen. Die besten Ausbeuten wurden bei Toluol (78 Proz.) mit Persulfat und bei p-Xylol (70 bis 80 Proz.) mit Chromylchlorid erhalten.

L. Gattermann[2]) beschrieb die Anwendung seiner bekannten schönen Aldehydsynthesen[3]) mittels Blausäure und HCl auf zahlreiche weitere Phenole und Phenoläther, bei denen die Aldehydgruppe fast ausnahmslos in die p-Stellung zum Sauerstoff tritt und charakterisierte ausführlich eine große Zahl von neuen Oxy(Methoxy-usw.)aldehyden der Benzol- und Naphtalinreihe.

Wesentlich bequemer als die Darstellung der Benzaldehyde erfolgt bekanntlich die Überführung der Benzolhomologen in die entsprechenden Benzoësäuren. J. B. Cohen und H. J. Hodsman[4]) untersuchten die Oxydation von Nitro- und Chlornitrotoluolen mittels Salpetersäure und fanden, daß die p-Derivate am schnellsten umgewandelt wurden. Eine Anzahl von Chlornitro- und Dichlordinitrotoluolen wurden hierfür neu dargestellt und beschrieben.

Die sogenannte Greifsche Dibromanthranilsäure (I) aus o-Nitrotoluol und Brom wurde von P. Friedlaender und V. Laske[5]) als Derivat des o-p-Dibromanilins erkannt:

Br, COOH, I, NH_2, Br — O, H, COONa, II — O, III, H COONa

Die Bildung von Phenolcarbonsäuren aus Phenolen, Alkalien und Kohlensäuren erklärt K. Brunner[6]) etwas anders als Tijmstra[7]), indem er als Zwischenprodukt der Reaktion o- bzw. p-Verbindungen von der Formel (II) bzw. (III) annimmt. Für die praktische Darstellung vieler dieser Säuren empfiehlt er das Erhitzen

[1]) Journ. Chem. Soc. 91, 258. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 357, 313. — [3]) Dieses Jahrb. XVI, S. 424 (1906). — [4]) Journ. Chem. Soc. 91, 970. — [5]) Monatsh. 28, 987. — [6]) Liebigs Ann. d. Chem. 351, 313. — [7]) Dieses Jahrb. XVI, S. 425 (1906).

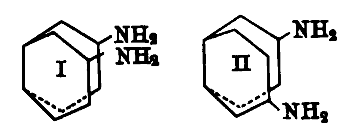
in Glycerin auf höhere Temperatur unter Durchleiten von Kohlensäure ohne Druck.

Bequemer zugänglich geworden sind einige Substitutionsprodukte der Phthalsäure, für welche neue Darstellungsmethoden ausgearbeitet wurden; so die der p-Dibromphthalsäure aus Dibromnaphtalin von E. C. Séverine[1]), der 4-Oxyphthalsäure durch Verschmelzen sulfurierter Phthalsäure, während man die 3-Methoxyphthalsäure nach Ch. Weizmann, W. H. Bentley und R. Robinson[2]) am besten durch Oxydation von Monomethyl-1.5-dioxynaphtalin erhält.

Über die quantitative Bestimmung von Phthalsäure und anderen bei der Oxydation von Naphtalin auftretenden Verbindungen vgl. M. C. Boswell[3]).

Auf die überaus fruchtbaren Synthesen von Fr. Ullmann, nach denen aromatische Halogene mittels „Naturkupfer" als Katalysator durch andere aromatische Reste ersetzt werden können, wurde schon wiederholt hingewiesen. Fr. Ullmann hat im Verein mit seinen Schülern diese Reaktion auch auf o-Chlorbenzoësäure und deren Substitutionsprodukte ausgedehnt und daraus durch Einwirkung zahlreicher primärer Amine, sowie von Phenolen Diphenylamin- bzw. Phenoläther-o-carbonsäuren dargestellt[4]), die ein bequemes Ausgangsmaterial zur Darstellung von Akridonen bzw. Xanthonen abgeben, in welche sie durch Wasserabspaltung übergeführt werden können.

In einer neuen Beleuchtung erscheinen die Substitutionsprodukte der Naphtalinreihe unter Zugrundelegung der räumlichen Anschauungen von F. Kaufler[5]), die geeignet sind, eine Anzahl älterer und neuerer Beobachtungen verständlicher zu machen. Nimmt man mit Kaufler an, daß die beiden Benzolkerne des Naphtalins nicht in einer Ebene liegen, sondern einen Winkel miteinander bilden:



so sind namentlich gewisse Erscheinungen bei 2,7- (I) und 2,6- (II) Derivaten durch sterische Beeinflussung der Substituenten erklärlich; so z. B. daß sich 2,7-Diaminonaphtalin nur monodiazotieren läßt, mit 1 Mol. Phtalsäureanhydrid ein cyklisches Derivat liefert und

[1]) Ann. scient. 4, 141. — [2]) Journ. Chem. Soc. 91, 98. — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. 29, 230. — [4]) Liebigs Ann. d. Chem. 355, 312. — [5]) Ibid. 351, 151; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3250; F. Kaufler und O. Thien, ibid. 40, 3257; F. Kaufler und U. Karrer 40, 3262; F. Kaufler und E. Bräuer, ibid. 40, 3269.

andere mehr, worauf hier nur verwiesen werden kann. Ähnliche räumliche Vorstellungen sind auch bei Anthracen- und Diphenylderivaten zulässig.

J. F. Thorpe hat zusammen mit E. F. J. Atkinson und N. Lees die schon referierten Versuche [1]) zur Synthese von Diaminonaphtalinderivaten weiter fortgeführt [2]) und die beschriebene Reaktion zur Darstellung von Methyl- und Äthyl-1,3-diaminonaphtalincarbonsäure, sowie von 2-Phenyl-1,3-diaminonaphtalin (III) benutzt. Dasselbe bildet sich durch Vereinigung von 2 Mol. Benzylcyanid (I) mittels Natrium zu β-Imino-α-cyan-α, γ-diphenylpropan (II) und Kondensation des letzteren mit konzentrierter Schwefelsäure:

I: NC–CH_2–C_6H_5; CH_2–CN → II: NC–C–C_6H_5; CH_2–C=NH → III: NH_2, C_6H_5, NH_2

Die β-NH_2-Gruppe ist in dieser Verbindung die stärker basische und reagiert daher bei der Salzbildung, beim Acetylieren und Diazotieren vor der α-NH_2-Gruppe. Bei erschöpfender Methylierung entsteht ein Tetramethylderivat, das trotz freier p-Stellung ebensowenig mit Diazoverbindungen kuppelt, wie Dimethyl-β-naphtylamin.

Auf einem ähnlichen Wege gelang die Synthese von 1,4-Diaminonaphtalinderivaten. Durch Vereinigung von Acetophenonbromid mit Cyanessigester entsteht α-Cyan-γ-keto-γ-phenylbuttersäureester, in welchem der Ketonsauerstoff durch Erhitzen mit Ammoniumacetat gegen NH ausgetauscht werden kann. Der Ringschluß erfolgt bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure:

CO–CH_2Br; NC–CH_2–$COOC_2H_5$ → C(=O(NH))–CH_2–CH($COOC_2H_5$)–CN → NH_2, $COOC_2H_5$, NH_2

[1]) Dieses Jahrb. XVI, S. 428 (1906). — [2]) Journ. Chem. Soc. 89, 1906; 91, 1004, 1282, 1687.

Über 2,3-Naphtylendihydrazin und dessen Derivate vgl. H. Franzen[1]).

Zur Charakterisierung der verschiedenen isomeren Aminonaphtole lassen sich nach Fr. Sachs und W. Brunetti[2]) zweckmäßig die gut kristallisierenden Dinitrobenzylidenverbindungen benutzen, die sich leicht bei Einwirkung von Dinitrobenzaldehyd in essigsaurer Lösung bilden. Bestimmungen der Affinitätskonstanten isomerer Aminonaphtolsulfosäuren usw. liegen von V. H. Verley[3]) vor.

Im Anschluß an frühere Arbeiten[4]) berichtete H. Bucherer[5]) zusammen mit Fr. Seyde über die Einwirkung aromatischer Basen auf Naphtolderivate bei Gegenwart von Bisulfit; namentlich p-substituierte Amine einerseits, 2,3-Oxynaphtoesäure andererseits reagieren hierbei leicht unter Bildung der entsprechenden Acyl-β-naphtylamine; aus benzylierten α-Naphtylamin(di)sulfosäuren läßt sich durch Erhitzen mit Bisulfit leicht Benzylamin abspalten.

Fr. Dannerth[6]) konnte das innere Anhydrid der 1,8-Naphtylaminsulfosäure durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid (statt H_2SO_4) in guter Ausbeute gewinnen und beschrieb außer anderen Derivaten ein interessantes isomeres Isonaphtsultam, das sich bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid bildet.

Für die quantitative Bestimmung von Naphtylamin-, Naphtol- usw. -sulfosäuren durch Kombination mit titrierter p-Nitrodiazobenzollösung machte H. Bucherer[7]) nähere Angaben.

Auf die interessante Bildung einer Phenylnaphtalin-2,3-dicarbonsäure durch Belichtung des Diphenylfulgids (Dibenzalbernsteinsäureanhydrid) von H. Stobbe[8]), sowie durch Erhitzen von Phenylpropiolsäureäther[9]) (P. Pfeiffer und W. Möller) sei hier nur hingewiesen.

Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Naphtalin, die zur Bildung eines Gemisches kompliziert zusammengesetzter Kohlenwasserstoffe führt, vgl. A. Homer[10]).

Farbstoffe.

Allgemeines.

Vielleicht auf keinem anderen Gebiet der organischen Chemie macht sich so sehr seit einiger Zeit das Bedürfnis fühlbar, präzisere Vorstellungen über die Natur der Valenz und der doppelten Bin-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 76, 205. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3230. — [3]) Proc. Chem. Soc. 22, 313; 23, 179; Journ. Chem. Soc. 91, 1246. — [4]) Dieses Jahrb. XV, S. 198 (1905). — [5]) Journ. f. prakt. Chem. 75, 249. — [6]) Journ. Americ. Chem. Soc. 29, 1319. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 877. — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3372. — [9]) Ibid. 40, 3839. — [10]) Journ. Chem. Soc. 91, 1103.

dung zu gewinnen und damit über den Schematismus der bisherigen Strukturformeln hinauszugehen, als bei den Untersuchungen über gefärbte Verbindungen und den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution. In zunehmendem Maße mehren sich hier die Beobachtungen, für deren Erklärung Strukturformeln nicht mehr ausreichen, und nach welchen zweifellos vorhandene Isomerieerscheinungen nicht mehr auf Konfigurationsveränderungen des Moleküls als vielmehr auf Zustandsänderungen der Atome zurückgeführt werden müssen. Leider ist für letztere aber noch nicht der erlösende Ausdruck gefunden und so sind wir nach wie vor auf die alten Formeln oder auf sehr vage Anschauungen bzw. neugeprägte Ausdrücke angewiesen, die die Sache selbst wenig fördern. Auch von Seite der physikalischen Chemie scheint das Heil nur sehr langsam zu kommen, wenn auch der auf diesem Gebiet dankbar zu begrüßende Konnex[1]) nicht unterbrochen wurde.

E. C. C. Baly hatte schon früher[2]) darauf hingewiesen, in welcher Weise die Absorptionsspektra organischer Verbindungen durch die Anwesenheit von Gruppen mit Residualaffinitäten beeinflußt werden. Zusammen mit Fr. Baker, W. B. Tuck, E. G. Marsden und M. Gazdar[3]) konnten diese Beziehungen weiter verfolgt werden durch Vergleiche der Absorptionsspektra von entsprechenden Benzol- und Pyridinderivaten, von α-, β-, γ-Pyridinen und anderen Verbindungen, worauf hier nur hingewiesen werden kann. Über die Absorptionsspektra von Benzoësäure, Phthalsäure, Terephthalsäure berichteten W. N. Hartley und E. P. Hedley[4]).

In Fortführung der schon referierten Untersuchungen über die Färbung von Nitrophenolen und deren Äther[5]) konstatierte A. Hantzsch[6]) bei verschiedenen Nitrophenolen (am deutlichsten beim Tribrom-m-dinitrophenol) die Existenz roter und gelber Salze, die allerdings sehr schwer zu trennen sind und meist in orangefarbenen Mischungen auftreten. Nimmt man mit Hantzsch an, daß die Salze der wahren Nitrophenole farblos sind, so kann das Auftreten der verschiedenen Salze stereochemisch erklärt werden:

$$C_6H_4\begin{cases} OMe \\ NO_2 \end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases} O \\ | \\ N—O_2Me \end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases} O \\ | \\ N \end{cases} \!\!\! \langle MeO_2$$

farblos — rot — gelb

Komplizierter liegen die Verhältnisse bei aliphatischen Dinitroverbindungen und Nitrophenylnitromethanen, von denen sich nach A. Hantzsch[7]) gelbe, rote, grüne, violette und farblose Salze ableiten.

---

[1]) Vgl. A. v. Baeyer, dieses Jahrb. XVI, S. 428 (1906). — [2]) Ibid., S. 429. — [3]) Journ. Chem. Soc. 91, 1122, 1572. — [4]) Ibid., S. 314. — [5]) Dieses Jahrb. XVI, S. 430 (1906). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 330. — [7]) Ibid., S. 1533.

Sind nun hier zur Erklärung noch Verschiebungen in den Bindungsverhältnissen der Nitrogruppen annehmbar, so versagen derartige Annahmen gegenüber der von H. A. Torrey und W. H. Hunter[1]) gemachten Beobachtung, daß das Silbersalz des Tribromphenols in einer weißen und einer orangeroten Form auftreten kann.

Ähnliches wie bei den Nitrophenolen läßt sich nach St. Opolski[2]) auch bei den Sulfobenzolnitranilinen beobachten, wobei angenommen wird, daß die normalen Verbindungen (I) farblos, die gefärbten Salze (II) aber chromoisomer auftreten:

I. $C_6H_5SO_2—NX—C_6H_4—NO_2$

II. $C_6H_5 . SO_2—N—C_6H_4—N{\overset{O}{\underset{OX}{<}}}$ (N und N verbunden)

Auf die Bildung einer p-chinoiden Konfiguration führen J. Th. Hewitt und H. V. Mitchell[3]) die Nuancendifferenzen zurück, welche p-Nitrobenzolazoderivate der Cumarine und des α-Naphtols bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien zeigen; so ist der Farbstoff I sauer braun, alkalisch (II) blau, was durch die Bildung einer Isonitrogruppe bzw. deren Kaliumsalz erklärt wird:

COOH
$O_2N—$⟨ I ⟩$—N=N—$⟨Naphthalin⟩$—OH$

COOK
$KO_2N=$⟨ II ⟩$=N—N=$⟨Naphthalin⟩$=O$

Bezüglich der ausführlichen Spekulationen über Zusammenhang von Farbe und Konstitution bei ähnlichen Verbindungen muß auf das Original verwiesen werden.

Bemerkenswerte Nuancenveränderungen zeigt ferner das Phenanthrenchinon (I) bei einem Übergang in das Dioxim (II), dessen Diacetylverbindung (III) und Anhydrid (IV) nach J. Schmidt und Söll[4]), obwohl in sämtlichen Verbindungen die gleiche o-Chinongruppierung angenommen werden sollte:

I.	II.	III.	IV.
$C_6H_4—C:O$	$C_6H_4—C:N.OH$	$C_6H_4—C:N.OCOCH_3$	$C_6H_4—C:N\diagdown$
$\vert \quad \vert$	$\vert \quad \vert$	$\vert \quad \vert$	$\vert \quad \vert \quad >O$
$C_6H_4—C:O$	$C_6H_4—C:N.OH$	$C_6H_4—C:N.OCOCH_3$	$C_6H_4—C:N\diagup$
rötlichbraun	gelb	farblos	farblos

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4332; A. Hantzsch und K. Scholtze, ibid., S. 4875. — [2]) Ibid., S. 3528. — [3]) Journ. Chem. Soc. 89, 13; 91, 1251; Proc. Chem. Soc. 23, 182. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2454.

Bei dem intensiver gefärbten Dibromphenanthrenchinon[1]) ist nur das Dioximanhydrid farblos, sein Diacetylderivat aber leuchtend gelb. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den (schwach gelb gefärbten) Dioximen des o-Benzochinons und β-Naphtochinons, die intensiv rot gefärbte Salze und farblose Anhydride geben[2]), vielleicht infolge von Bindungsverschiebungen:

$C_6H_4\langle{N \atop N}\rangle O$	$C_6H_4\langle{N.OH(R_1) \atop N.OH(R_2)}$	$C_6H_4\langle{N—OMe \atop N—OH}$
farblos	schwach farbig	stark farbig

In dieses Kapitel gehören auch die Beobachtungen, die H. Stobbe[3]) über die Färbung der Allochrysoketoncarbonsäure und einiger ihrer Derivate mitgeteilt hat. Die freie Säure (I) bildet bordeauxrote Kristalle und gibt selbst in starker Verdünnung intensiv rote Lösungen. Die Salze sind dagegen orangegelb, der Ester (II) und das Phenylhydrazon (III) hellgelb.

COOH CO I — $COOCH_3$ CO II — COOH $N—NH.C_6H_5$ C III

Strukturveränderungen sind bei diesen Derivaten wenig wahrscheinlich. Die Erklärungsversuche von A. Hantzsch[5]), auf die hier verwiesen sei, überschreiten bereits die Grenzen der Ausdrucksfähigkeit unserer Strukturformeln.

Eine zusammenfassende Studie über die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und chemischer Konstitution bei organischen Verbindungen brachte H. Ley[4]).

Zu den verschiedenen bereits bekannten gefärbten Kohlenwasserstoffen gehört nach G. Goldschmiedt[6]) zweifellos auch das Pyren, das auch im reinsten Zustande etwa die Färbung von Uranglas zeigt. Goldschmiedt erklärt diese Erscheinung durch die Existenz eines chinoiden Benzolringes (I), wodurch gleichzeitig die Entstehung des sehr viel intensiver gefärbten Pyrenchinons plausibel gemacht wird, dem dann statt der früheren die Formel II zukommt.

---

[1]) J. Schmidt und R. Mezger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4560. — [2]) A. Hantzsch und W. H. Glover, ibid., S. 4344. — [3]) Ibid., S. 3383. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 1303. — [5]) Chem.-Ztg. 31, 943. — [6]) Liebigs Ann. d. Chem. 351, 218.

I → =O, =O

Chinone, in denen Sauerstoff durch **Schwefel** ersetzt ist, konnten bisher nicht dargestellt werden. Th. **Zincke** und W. **Glahn**[1]) erhielten bei der Oxydation des **Dibromthiohydrochinons** (I) nur dessen Disulfid, dagegen aus dem Mercaptan durch Methylieren ein Sulfoniumjodid (II), dem sich durch Silberoxyd Jodwasserstoff entziehen läßt. Es entsteht ein hochschmelzender **gelber** Körper, der als **Sulfoniumchinon** (III) aufgefaßt werden kann und durch Säuren wieder in die farblosen Phenolsulfoniumsalze zurückgeht:

OH, Br, Br, I, SH → OH, Br, Br, II, CH_3—S—CH_3, J ⇄ O, Br, Br, III, CH_3—S—CH_3

Auf die wichtige Erweiterung, die das Gebiet der Chinonverbindungen durch die Darstellung des **2,6-Naphtochinons** (aus 2,6-Dioxynaphtalin mittels PbO_2 in Benzol) durch R. **Willstätter** und J. **Parnas**[2]) erfuhr, sei hier nur hingewiesen.

Die theoretischen Anschauungen H. **Kauffmanns**[3]) über den Zusammenhang von Fluorescenz und Konstitution bei organischen Verbindungen haben eine lebhafte Polemik hervorgerufen, über die ein ausführliches Referat verschoben sei, bis eine Einigung über die angefochtenen experimentellen Grundlagen erzielt sein wird. Die **Kauffmann**schen Angaben über Luminescenz organischer Verbindungen konnte C. S. St. **Webster**[4]) bestätigen.

Über eine Untersuchung von J. **Stark** und R. **Meyer**, durch welche nachgewiesen wurde, daß allgemein Benzolderivate im Ultraviolett fluoreszieren, und die Wirkung der Fluorophore auf Verschiebung der Fluorescenz in den sichtbaren Teil des Spektrums zurückgeführt wird, ist in dem Kapitel „Physikalische Chemie", S. 25, berichtet.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 3039. — [2]) Ibid., S. 1406. — [3]) Dieses Jahrb. XVI, S. 435 (1906); vgl. ferner H. **Kauffmann**, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 838, 2338, 4547; A. **Hantzsch**, ibid., S. 3536. — [4]) Chem. News **94**, 293.

C. Stark[1]) wies auf die außerordentlich starke Fluorescenz saurer Lösungen von 2-Methyl-3-aminochinolin hin, die die Verbindung als Indikator geeignet erscheinen läßt.

Eine Versuchsanordnung, um Fluorescenzerscheinungen von geringer Intensität sichtbar zu machen, gaben H. Ley und H. Gorke[2]) an.

Für die Ermittelung der Färbung bei sehr kleinen schwach gefärbten Flüssigkeitsmengen haben F. Emich und J. Donau[3]) eine koloristische Kapillare konstruiert, mittels welcher beispielsweise noch 2,5-Millionstel Milligramm Methylenblau erkannt werden können. Über die quantitative Bestimmung von Farbstoffen (Azo-, Nitrofarbstoffe, Indigo u. a.) mittels Titanchlorür als quantitativ wirkendes Reduktionsmittel machten E. Knecht und E. Hibbert[4]) weitere Mitteilungen.

L. Pelet und V. Garute[5]) basieren eine quantitative Titrationsanalyse auf die Fällbarkeit von basischen Farbstoffen durch bestimmte Lösungen von Säuren und umgekehrt, sowie von basischen mit einer titrierten Lösung von Jod-Jodkalium.

Von Interesse für die praktische Verwendung von Teerfarbstoffen außerhalb der Färberei sind die Versuche von G. M. Meyer[6]) über die Schädlichkeit verschiedener Teerfarbstoffe. Nach Dauerversuchen an Hunden erwiesen sich als giftig: Helianthin, Naphtolgelb S, Naphtolrot S, Curcumin S, Tartrazin, Ponceau 2R, Carmoisin B.

A. Eibner[7]) präzisierte die Eigenschaften, die für die Verwendung von Teerfarben für Anstrichzwecke erforderlich bzw. wünschenswert sind.

Azofarbstoffe.

Dem Referat über diese Gruppe sei eine kurze Wiedergabe der neueren Arbeiten über die Diazoverbindungen als Ausgangsprodukte vorangeschickt.

J. C. Cain[8]) plaidiert für eine neue chinoide Formulierung der Diazoniumsalze, welche die leichte Abspaltbarkeit des Stickstoffs, die Schwierigkeit der zweifachen Diazotierung des p-Phenylendiamins, die Unmöglichkeit der Diazotierung von 4-Aminochinolin und anderes mehr erklärlich machen soll. Der Übergang von salzsaurem Anilin in Benzoldiazoniumchlorid wäre danach durch folgende Formeln auszudrücken:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3434. — [2]) Ibid., S. 4473. — [3]) Monatshefte d. Chem. 28, 825. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3819. — [5]) Bull. soc. vaudoise sciences nat. 43, 1; Centralbl. I, S. 303 (1908). — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 892. — [7]) Chem.-Ztg. 31, 1252, 1267, 1279, 1293. — [8]) Journ. Chem. Soc. 91, 1049, 1505.



$—NH_2.HCl \rightarrow$ H, H $=NH.HCl \rightarrow$ H $=N.Cl$ ‖ N

die zugleich die bisweilen beobachtete Färbung einiger Diazoniumverbindungen plausibel machen würden. So beschrieben G. T. Morgan, J. M. Hird und W. O. Wooton im Anschluß an die schon referierten [1]) Diazoverbindungen des Benzoyl-usw.-p-phenylendiamins die analogen, außerordentlich beständigen schwach gefärbten Diazoderivate des Benzoyl-p-naphtylendiamins und des Benzolsulfonylbenzidins (und dessen Methylderivats)

$$C_6H_5SO_2NH—C_6H_4—C_6H_4—NH_2.$$

(Die entsprechende Diazoverbindung des Benzolsulfo-p-phenylendiamins [2]) vereinigt sich mit α- und β-Naphtylamin und den m-Diaminen der Benzolreihe ohne Lösungsmittel zu den betreffenden Aminoazokörpern.)

Während Lösungen von Isodiazoverbindungen am Licht beständig sind, zersetzen sich bekanntlich (auch im Dunkeln sehr beständige) Diazoniumsalze sehr schnell. K. J. Pr. Orton und J. E. Coates [3]) fanden, daß hierbei dieselben Umsetzungsprodukte entstehen, wie beim Erhitzen, nur häufig in sehr viel glatterer Reaktion und in quantitativer Ausbeute, d. h. in wässeriger Lösung Phenole, in essigsaurer Phenolacetate, in alkoholischer hauptsächlich Phenoläther. In Ameisensäure tritt Reduktion zu Kohlenwasserstoffen ein, was durch zahlreiche Beispiele belegt werden konnte.

Die schon öfter beobachtete Ersetzbarkeit einer Nitro- oder Halogen- durch eine Hydroxylgruppe infolge des lockernden Einflusses von o- oder p-ständigen Diazoniumgruppen wurde von R. Meldola und J. G. Hay [4]) an einigen neuen, zu diesem Zweck dargestellten Verbindungen neuerdings nachgewiesen; 2, 3-Dinitro-4-aminophenol (I) läßt sich normalerweise und ohne Zersetzung diazotieren, weil dabei ein beständiges Diazooxyd (II) entsteht, während Dinitroanisidin (III) dabei eine Nitrogruppe verliert (IV):

I: OH, NO_2, NO_2, NH_2 $\rightarrow$ II: O, NO_2, NO_2, N_2; III: OCH_3, NO_2, NO_2, NH_2 $\rightarrow$ IV: OCH_3, NO_2, O, N_2.

Die gleiche Reaktion studierten K. J. Pr. Orton und W. W. Reed [5]) an den Diazoniumverbindungen verschiedener Tri-

[1]) Dieses Jahrb. XVI, S. 436 (1906). — [2]) G. F. Morgan und Fr. Micklethwait, Journ. Chem. Soc. 91, 1512. — [3]) Journ. Chem. Soc. 91, 35. — [4]) Ibid., S. 1474. — [5]) Ibid., S. 1554.

halogenaniline und fanden, daß sich daraus neben vorwiegenden o-Diazophenol- auch p-Diazophenolderivate bilden.

Über die Diazotierung von p-Nitranilin und anderen Aminen vgl. die Angaben von Fr. Erban und A. Mebus[1]).

Von Interesse für die Bildung von Azofarbstoffen bei der Kuppelung von Diazoniumverbindungen mit Phenolen ist der experimentelle Nachweis von O. Dimroth[2]), daß in der Fettreihe nur die Enolformen, nicht aber die Ketoformen reagieren (so bei den beiden Formen des Acetyldibenzoylmethans, des Mesityloxydoxalesters u. a.). Die Bildung des Azofarbstoffs erfolgt dabei vermutlich in zwei sehr schnell aufeinander folgenden Phasen:

$$\begin{array}{l}-C.OH\\ \quad\|\\ -C.H\end{array} + \begin{array}{l}OH\\ |\\ N_2.R\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}-C\begin{array}{l}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{array}\\ \quad|\\ -C\begin{array}{l}\diagup H\\ \diagdown N_2R\end{array}\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}-C-OH\\ \quad\|\\ \;\; C-N_2.R\end{array}$$

(wofür allerdings die von J. B. Tingle[3]) herangezogenen Beobachtungen an den Additionsprodukten von Campheroxalestern und Aminen kaum ein Analogon bieten).

Auf die schon wiederholt ventilierte Frage nach der Konstitution der Oxyazokörper, für die neben der Azoformel eventuell noch die der Chinonhydrazone in Betracht kommt, haben die Untersuchungen von R. Willstätter und H. Veraguth[4]) Bezug. Durch Benzoylieren von p-Oxyazobenzol sowie durch Einwirkung von Benzoylphenylhydrazin auf Chinon entstehen nach Mac Pherson zwei verschiedene Verbindungen, denen die Formeln I und II zukommen:

$$\text{I.}\quad C_6H_5.CO-OC_6H_4-N{=}N-C_6H_5 \qquad\qquad \text{II.}\quad O{=}C_6H_4{=}N-\underset{\displaystyle COC_6H_5}{\underset{|}{N}}-C_6H_5$$

Es stellte sich nun die überraschende Tatsache heraus, daß das Hydrazon schon in Berührung mit Alkali in ätherischer Lösung in den stabileren Azokörper (I) übergeht. Danach erscheint es verständlich, daß analoge Umlagerungen auch in anderen Fällen eintreten, so bei der Einwirkung von Benzoylphenylhydrazin auf β-Naphtochinon, bei welcher direkt Benzoylnaphtolazobenzol entsteht, bei der Reduktion usw.

Den freien Oxyazokörpern liegt zweifellos die Azokonstitution als die weitaus beständigere zugrunde und nicht die Hydrazongruppierung.

Allerdings ist unter Umständen auch die umgekehrte Umlagerung möglich. O. Dimroth und M. Hartmann[5]) beobachteten,

[1]) Chem.-Ztg. 31, 663, 678, 1011. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2404. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 1242. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1432; vgl. auch K. Auwers, ibid., S. 2154. — [5]) Ibid., S. 4460.

daß das intensiv orange gefärbte β-Nitrobenzolacetyldibenzoylmethan (I):

I. $(C_6H_5CO)_2C(COCH_3)-N{=}N-C_6H_4.NO_2$ ⟶ II. $(C_6H_5CO)_2C{=}N-N(COCH_3)-C_6H_4.NO_2$

bei etwas höherer Temperatur in das farblose isomere Hydrazon (II) übergeht, das hier die beständigere Atomgruppierung vorstellt.

Während bekanntlich Phenylhydrazin auf Chinon, $C_6H_4O_2$, nicht unter Bildung von Azoverbindungen reagiert, gelingt es leicht, Nitro- und Dinitrophenylhydrazin damit zu wahren p-Oxyazokörpern zu vereinigen, die sich mit den Farbstoffen aus diazotierten Nitranilinen + Phenol als identisch erwiesen[1]).

Dagegen sind wieder, wie schon früher festgestellt[2]) wurde, die Einwirkungsprodukte von aliphatischen Hydrazinderivaten auf Chinonoxime nach W. Borsche und A. Reclaire[3]) als

N.OH / I / N—NH.CONH₂ ⟶ NH₂ / II / NH—NH.CONH₂ ⟶ NH₂ / III / N=N.CONH₂

Hydrazone (I) aufzufassen; bei der Reduktion gehen sie in Hydrazoverbindungen (II) über, die sich schon an der Luft zu wahren p-Aminoazokörpern oxydieren, was an zahlreichen Beispielen nachgewiesen werden konnte.

Für die Benzoylderivate der ortho-Oxyazokörper hält W. B. Tuck[4]) auf Grund ihres spektroskopischen Verhaltens die Formeln von Chinonhydrazonen für wahrscheinlicher, andererseits lassen sich die o-Oxyfarbstoffe am Sauerstoff[5]) mit Dimethylsulfat methylieren, wenn auch schwieriger als die p-Derivate, und die meisten früheren Beobachtungen sprechen auch hier für die Azoformel.

Über das merkwürdige Auftreten isomerer p,p-Azophenole, das nicht auf Polymorphie zurückzuführen ist[6]), machten R. Willstätter und M. Benz[7]) weitere Mitteilungen, ohne eine Erklärung für die auffallende Tatsache zu geben.

Während die Kombinationsfähigkeit des Phenols und α-Naphtols zu Disazoderivaten mit 2 Mol. einer Diazoniumverbindung schon

---

[1]) W. Borsche, Liebigs Ann. d. Chem. 357, 171. — [2]) Dieses Jahrb. XVI, S. 440 (1906). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3806. — [4]) Journ. Chem. Soc. 91, 449. — [5]) A. Colombano, Atti R. Accad. dei Lincei Roma 16, II, 457, 547. — [6]) Dieses Jahrb. XVI, S. 432 (1906). — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1578.

seit langer Zeit bekannt war, konnte die Bildung eines Trisazophenols erst kürzlich von E. Grandmougin und H. Freimann[1]) konstatiert werden. Derselbe, auch von G. Heller und O. Noetzel[2]) beschriebene Körper entsteht neben Diazooxycarbonsäuren auch aus Salicylsäure und p-Oxybenzoësäure[3]).

Über die Darstellung von Resorcintrisazobenzol berichteten W. R. Orndorf und B. J. Ray[4]).

Durch Einwirkung von Diazobenzol auf eine alkalische Vanillinlösung erhielt E. Puxeddu[5]), der zusammen mit E. Mancioni[6]) auch Mitteilungen über die Azoderivate der o- und p-Kresotinsäure brachte, stets nur ein Disazoderivat von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}N_8O_4$. Über normale Azoderivate des Guajakols vgl. A. Colombano und B. Leonardi[7]).

Die Angaben von L. Paul[8]), daß sich der Azofarbstoff aus diazotierter Naphtionsäure + Naphtionsäure mit einem weiteren Molekül einer Diazoverbindung (p-Nitranilin) zu einem Disazoderivat vereinigen läßt, bedürfen wohl noch der Bestätigung.

J. Troeger und G. Puttkammer[9]) brachten weitere Mitteilungen über die schon referierten[10]) gefärbten Azohydrazinsulfosäuren aus Diazotoluollösungen und SO_2. Desgleichen sei auf die Fortsetzung der Untersuchungen von G. T. Morgan und Fr. Micklethwait[11]) verwiesen über die Bildung von Diazoamino- bzw. Aminoazoverbindungen aus methylierten 4, 6-Diamino-m-xylolen.

Durch das Studium der Reaktion zwischen verschiedenen Purinderivaten und Diazobenzolsulfosäure kam R. Burian[12]) zu der Ansicht, daß nur diejenigen sich damit zu Diazoaminoverbindungen vereinigen, welche die NH-Gruppe 7 unsubstituiert enthalten.

Die Reduktion von Azofarbstoffen kann bekanntlich sehr glatt mit Hydrosulfiten durchgeführt werden[13]). H. Franzen und P. Stieldorf[14]) fanden, daß die Aufspaltung (durch Zufuhr von 4 H) in der Weise erfolgt, daß auf 1 Mol. R—N=N—R′ 2 Mol. $Na_2S_2O_4$ verbraucht werden, die dabei in 2 $NaHSO_4$ übergehen.

Di- und Triphenylmethanfarbstoffe.

Zur Aufklärung der Umstände, die in der Triphenylmethanreihe für das Zustandekommen von Farbstoffen erforderlich sind, die aber auch gleichzeitig für die ganze Farbstoffchemie von hoher

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2662. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 78, 58. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3450, 3453. — [4]) Ibid., S. 3211. — [5]) Gazz. chim. ital. 37, I, 592. — [6]) Ibid., p. 68. — [7]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma 16, II, 639. — [8]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 268. — [9]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 206. — [10]) Dieses Jahrb. XVI, S. 438 (1906). — [11]) Journ. Chem. Soc. 91, 360; dieses Jahrb. XVI, S. 437 (1906). — [12]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 51, 425. — [13]) Vgl. E. Grandmougin, Journ. f. prakt. Chem. 76, 124. — [14]) Ibid., S. 467.

Bedeutung sein dürften, hat A. v. Baeyer[1]) eine große Zahl von Oxy(Methoxy)- und Amino(Dimethylamino)derivaten des Triphenylcarbinols und Phenylphthalids dargestellt, welche die substituierenden Gruppen in o-, m- und p-Stellung zum Methankohlenstoff enthalten. Für die Darstellung der sogenannten „singulären“ Verbindung (die nur einen Substituenten im Benzolkern enthalten und die in der vorliegenden Arbeit in erster Linie studiert wurden) leistete namentlich die Grignardsche Synthese (Kondensation von Magnesiumjodarylen und Benzoësäureester bzw. Benzophenonen) die besten Dienste.

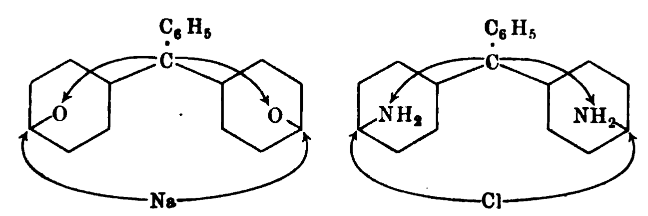
Sämtliche untersuchten Carbinole erwiesen sich als farblos. Färbung tritt nur bei Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls ein, zu der nur die p-Derivate befähigt sind. Von den bereits bekannten Monoderivaten ist Fuchson (I) und Fuchsonimoniumchlorid (II) orange gefärbt; o-Oxyfuchson (III) löst sich in Alkalien blaurot, m-Oxyfuchson (IV) blutrot, doch verschwindet

die Färbung schnell unter Carbinolbildung. Nur p-Oxyfuchson (V) (Benzaurin) gibt eine beständige violette Lösung mit charakteristischem Absorptionsspektrum, das mit dem des p-Aminofuchsonimoniumchlorids (Doebnerschen Violetts) identisch ist. Nur dieses ist unter den singulären Diaminoderivaten beständig, eine m-Aminogruppe verändert kaum die Eigenschaften des Fuchsonimoniums, eine o-Aminogruppe vermindert die tinktorielle Wirkung der p-Chinonimidbindung.

Für das Zustandekommen von beständigen Farbstoffen mit charakteristischem Spektrum sind daher hier wie auch bei den singulären Trisubstitutionsprodukten, die zu diesem Zweck in ver-

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 354, 152.

schiedenen isomeren Formen dargestellt wurden, zwei Oxy- oder Aminogruppen in der p-Stellung erforderlich. Da es gleichgültig ist, welcher der beiden p-substituierten Benzolkerne chinoid wird, könnte die chinoide Struktur auch von einem zum anderen oszillierend übergehen, wie es etwa durch folgende Symbole ausgedrückt werden kann:



Derartige Vorstellungen werden besonders plausibel, wenn man für die chinoiden Benzolkerne die ältere Graebesche Chinonformel zugrunde legt.

Zweifellos durch die Annahme ganz anderer Verhältnisse zu erklären sind die intensiven Färbungen und die Bildung intensiv gefärbter Metalldoppelsalze, welche Triphenylcarbinol (in noch höherem Maße die p-Halogenderivate) mit konzentrierten Säuren und Metallsalzen liefern. Hier konnte A. v. Baeyer[1]) experimentell nachweisen, daß beispielsweise bei dem roten Doppelsalz aus Trijodtriphenylmethanchlorid + Eisenchlorid eine von Gomberg[2]) befürwortete chinoide Formulierung

$$\begin{matrix} J\,.\,C_6H_4 \\ J\,.\,C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\!\!\!\bigcirc\!\!\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} J \\ Cl \end{matrix} + FeCl_3$$

ausgeschlossen ist, da bei der Zersetzung von den (in einem eventuellen Chinonmolekül jedenfalls gleichartig an Kohlenstoff gebundenen) Halogenatomen niemals das ursprünglich benzolsubstituierende Halogen abgespalten wird. Aufklärung für derartige Fälle von „Halochromie" bringt vielleicht die Fortführung der interessanten Untersuchungen von F. Straus[3]), der zusammen mit O. Ecker und F. Caspari den überraschenden Nachweis führte, daß sich das Cinnamenyldichlorketon (I) dem Triphenylmethanchlorid ganz analog verhält, mit Silberoxyd nur ein Chlor gegen Hydroxyl austauscht und in ein beständiges Dicinnamenylchlorcarbinol (II) übergeht, das sich in seinen Farbenreaktionen (intensiv ge-

$$\overset{\text{I.}}{\begin{matrix} C_6H_5{-}CH{=}CH \\ C_6H_5\,.\,CH{=}CH \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}} \longrightarrow \overset{\text{II.}}{\begin{matrix} C_6H_5{-}CH{=}CH \\ C_6H_5{-}CH{=}CH \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}}$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3083. — [2]) Ibid., S. 1847. — [3]) Ibid. 39, 2977; 40, 2689.

färbte H_2SO_4-Lösung, Bildung gefärbter Doppelsalze) dem Triphenylcarbinol durchaus an die Seite stellt und auch wie dieses eine sehr „aktive“ Hydroxylgruppe besitzt, die zur Äther- und Anhydridbildung neigt.

Die Reaktionsfähigkeit des Carbinolhydroxyls konnte kürzlich auch von R. Fosse[1]) demonstriert werden durch die Kondensationsfähigkeit des Triphenylcarbinols mit Malonsäure bzw. Cyanessigsäure.

Ein Austausch des Carbinolhydroxyls durch SH erfolgt nach R. Lambrecht und H. Weil[2]) bekanntlich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Malachitgrün und Kristallviolett unter Bildung gut charakterisierter Carbthiole. R. Lambrecht[3]) hat diese Reaktion auch beim Fuchsin, Neufuchsin und Anilinblau studiert und analoge Derivate erhalten, doch liegen die Verhältnisse hier nicht so durchsichtig.

Von neuen Darstellungsmethoden von Di- und Triphenylmethanfarbstoffen sind folgende hervorzuheben.

A. Guyot[4]) fand, daß sich Oxalester mit tertiären Basen (Dimethylanilin) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid je nach Temperatur und Konzentration glatt zu den Verbindungen (I), (II) und (III)

I. $(CH_3)_2N.C_6H_4—CO.CO.OC_2H_5$

II. $\begin{matrix}(CH_3)_2N.C_6H_4\\(CH_3)_2N\,C_6H_4\end{matrix}\!\!>C.OH.COOC_2H_5$ III. $\begin{matrix}(CH_3)_2N.C_6H_4\\(CH_3)_2N.C_6H_4\\(CH_3)_2N.C_6H_4\end{matrix}\!\!>C.COOC_2H_5$

↓

IV. $\begin{matrix}(CH_3)_2N.C_6H_4\\(CH_3)_2N\,C_6H_4\end{matrix}\!\!>C.NH_2—COOC_2H_5$

vereinigt. Wie Oxalester reagieren in Erweiterung der Friedel-Craftsschen Synthese nach A. Haller und R. Guyot[5]) auch zahlreiche andere Ketoverbindungen wie Isatin, Benzil u. a., wobei kompliziertere Di- und Triphenylmethanfarbstoffe entstehen. Durch Einwirkung von Ammoniak auf diese Diphenylmethanderivate bilden sich die entsprechenden Leukoauramine (IV), die die bekannte Kondensationsfähigkeit aufweisen und sich durch Ferricyankalium zu Auraminen oxydieren lassen.

Im Auramin selbst konnten Fr. Sachs und E. Berthold[6]) mittels β-Naphtochinonsulfosäure, die außerordentlich leicht mit primären Aminen, beispielsweise auch mit Chrysanilin reagiert, keine NH_2-Gruppe nachweisen; es bildet sich vielmehr ein naphtochinonsulfosaures Salz wie auch mit Brillantgrün und Kristallviolett.

---

[1]) Compt. rend. **144**, 643; **145**, 196. — [2]) Dieses Jahrb. XV, S. 453 (1905). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 247. — [4]) Compt. rend. **144**, 1051, 1120, 1219; Bull. Soc. Chim. **1**, 937. — [5]) Compt. rend. **144**, 947. — [6]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. **6**, 141.

Eine auffallend glatte Bildung von p-Fuchsin (80 Proz. der Theorie) konstatierten T. Silbermann und A. Ostrogovich[1]) beim Erhitzen von p-Toluidin mit 2 Mol. Anilin und Jod; dasselbe bildet sich auch fast ausschließlich, wenn 2 Mol. p-Bromanilin mit p-Toluidin und einer Spur Jod erhitzt werden. Ohne letzteres entstehen Induline und Chrysaniline. Die Bildung von Fuchsin wird auf das intermediäre Auftreten von Jodchinonimiden zurückgeführt.

Bei der Kondensation von Hydrochinon mit Benzaldehyd und Salzsäure erhielt P. Schorygin[2]) ein amorphes gelbliches Produkt, das sich beim Erhitzen unter Anhydrisierung in eine dunkelviolette Verbindung verwandelt, mit Essigsäureanhydrid ein Tetraacetylderivat liefert und als Tetraoxytriphenylmethan angesprochen wird. Ähnliche, leicht oxydable Kondensationsprodukte mit Hydrochinon (Tetraoxydiphenylmethane) gibt Formaldehyd.

E. Votoček und J. Jelinek[3]) beschrieben eine Anzahl von Malachitgrünfarbstoffen, die teils aus Oxy- und Alkyloxybenzaldehyden und Dimethylanilin, teils durch Kondensation von Hydrol mit Phenoläthern und Naphtol erhalten waren.

Fr. Reitzenstein und W. Schwerdt[4]) stellten im Anschluß an frühere Untersuchungen[5]) eine große Zahl von homologen Amino-Malachitgrünfarbstoffen dar, die gleichzeitig Chlor-, Sulfo- und Nitrogruppen in verschiedenen Stellungen enthalten, durch Kondensation von Tetramethyldiaminobenzhydrol bzw. -ditolylhydrol mit verschiedenen isomeren Chlor- und Nitrotoluidinen sowie Toluidinsulfosäuren und untersuchten den Einfluß der Substituenten auf Farbstärke und Nuance der entstehenden Farbstoffe (Absorptionsspektra). Die Resultate lassen keine ganz durchgehende Gesetzmäßigkeit erkennen. NO_2 und Cl verstärken die Farbintensität in m-Stellung, die Sulfogruppe schwächt sie, verstärkt sie dagegen in p-Stellung und zieht die Nuance in o-Stellung nach Grün (unter Schwächung der Intensität), o- und p-Chlorderivate sind in der Nuance reiner, klarer und tiefer.

Die aus Ditolylhydrol entstehenden Farbstoffe sind farbschwächer als die niederen Homologen. Untersucht wurden ferner die Nuancenveränderungen, die durch Vereinigung zweier Farbstoffe in Form von Leukobasen mit Dinitrophenylpyridiniumchlorid bzw. Propargylacetat und nachherige Oxydation auftreten. Dabei konnte bei der Verknüpfung zweier Farbstoffe durch die C_5-Kette des Glutaconaldehyd eine Verstärkung der Nuance konstatiert werden.

---

[1]) Bull. soc. sciente d. Bucuresci 15, 303; Chem. Centralbl. 1907, II, S. 1197. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 39, 1094. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 406. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 75, 369. — [5]) Dieses Jahrb. XVI, S. 443 (1906).

Durch Kondensation von Isatin mit 2 Mol. Phenol hatten A. v. Baeyer und Lazarus schon vor längerer Zeit ein farbloses Produkt erhalten, das durch alkalische Oxydation in einen roten Farbstoff übergeht. Nach den Untersuchungen von C. Liebermann und W. Danaila[1]) liegt in letzterem ein o-Aminoaurin vor:

$$HO-C_6H_3(NH_2)-C\begin{cases}C_6H_4.OH \\ C_6H_4{=}O\end{cases}$$

o-Nitrotriphenylmethan konnte A. Kliegl[2]) in guter Ausbeute durch Kondensation von o-Nitrobenzalchlorid (aus o-Nitrobenzaldehyd und PCl_5) mit Benzol und Aluminiumchlorid gewinnen.

Auf dem Gebiete der Phthaleïne interessierte nach wie vor das heikle Problem der Konstitution der gefärbten Salze und Äther. A. G. Green und P. E. King[3]) hatten rote chinoide Äther aus Phenol- und Hydrochinonphthaleïn mit Alkohol und HCl erhalten. Die Berechtigung ihrer Auffassung wurde von H. Meyer[4]) bestritten, indessen gelang es kürzlich den Genannten[5]), durch kleine Modifikationen der Versuchsanordnung ihre Resultate einwandfrei zu gestalten. Sie erhielten danach den chinoiden Phenolphthaleïnmethylester von der Formel I (Benzaurin-o-carbon-

$$\underset{\text{I.}}{HO-C_6H_4-C(C_6H_4-COOCH_3){=}C_6H_4{=}O} \longrightarrow \underset{\text{II.}}{HO-C_6H_4-C(C_6H_4-COOCH_3){=}C_6H_4{=}O\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{III.}}{CH_3O-C_6H_4-C(C_6H_4-COOCH_3){=}C_6H_4{=}O\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}}$$

säureester) in orangefarbenen, in trockenem Zustande ganz beständigen Nadeln, die sich in Natronlauge mit violettroter Farbe zunächst unverändert lösen, aber sehr bald davon verseift werden. Mit Säuren entstehen rotgefärbte, leicht zersetzliche Salze, die mit verschiedenen Metallchloriden etwas beständigere Doppelsalze bilden und wohl nur als Oxoniumverbindungen (II) aufgefaßt werden können. Dieser Auffassung entspricht auch die Beobachtung,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3588. — [2]) Ibid., S. 4937. — [3]) Dieses Jahrb. XVI, S. 445 (1906). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2430. — [5]) Ibid., S. 3724.

daß analoge rote Salze (III) auch aus dem Dimethylphenolphthaleïn erhalten werden können.

Der orangerote chinoide Äther der Formel (IV) ist, wie nach obigem zu erwarten, in Alkalien nicht löslich und wird dadurch zu farblosem Carbinol zersetzt. Man erhält ihn in analoger Weise

$C_6H_4COOCH_3$ OH C V. CH_3O OH ⟵ $C_6H_4.COOCH_3$ C IV. CH_3O O

$C_6H_4.COONa$ C (Br) (Br) ⟵ VI. NaO (Br) (Br) O

aus dem laktoiden Monomethylester (R. Meyer und Spengler). Sein Tetrabrombromderivat läßt sich nach den Beobachtungen von R. Meyer und K. Marx[1]) auch durch Einwirkung von Jodäthyl auf das blaue Silbersalz erhalten, das beim Umsetzen der blauen Alkalilösung des Tetrabromphenolphthaleïns (VI) mit Silbernitrat resultiert. Dieselben haben schließlich auch aus Phenolphthaleïnalkali einen chinoiden, gelb gefärbten Äther dargestellt[2]).

Die Verhältnisse beim Hydrochinphthaleïn lassen sich in ganz ähnlicher Weise formulieren. Die gefärbten alkalischen Lösungen

C_6H_4COONa NaO C O O VII.

$C_6H_4.COOCH_3$ CH_3O C OCH_3 O VIII. Cl

enthalten das chinoide Salz (VII), aus dem laktoiden Dimethyläther erhält man mit Salzsäure ein rotes chinoides Oxoniumsalz (VIII).

Durch diese Untersuchungen dürfte die Frage nach der chinoiden Natur der gefärbten Phthaleïnsalze, die vom Referenten schon vor längerer Zeit angenommen, aber nicht bewiesen wurde[3]), in befriedigender Weise gelöst sein.

Brenzkatechinphthaleïn konnte von R. Meyer und H. Pfotenhauer[4]) in reinem, kristallisiertem Zustande erhalten

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1437. — [2]) Ibid., S. 3603. — [3]) Dieses Jahrb. III, S. 465 (1893). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1442, 1445.

und durch Darstellung einiger Derivate näher charakterisiert werden. Es besitzt die von Baeyer angenommene Formel:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C=[C_6H_3(OH)_2]_2 \\ >O \\ CO \end{matrix}\right.$$

Durch Erhitzen mit Dibromresorcylsäure werden darin beide Brenzkatechinreste unter Bildung von Eosin gegen Dibromresorcin ausgetauscht. Über Phenolphthaleïnoxim und Phenolphthaleïnanilide vgl. die Angaben von R. Meyer, J. Glikin und K. Lange [1]).

Die aus Oxy-, Methoxy- und Dimethoxyphthalsäure (Hemipinsäure) erhältlichen Fluoresceïne und Eosine wurden von A. Friedl, Ch. Weizmann und M. Wyler [2]) untersucht. Die Oxy- und Dimethoxyderivate zeigen eine schwache, die Methoxyderivate eine sehr starke Fluorescenz.

Über Natronsalze von Rhodaminen machte L. Wacker [3]) einige Angaben.

Chinolin- und Akridinfarbstoffe.

Im Hinblick auf den mutmaßlichen Zusammenhang der sensibilisierenden sogenannten Cyaninfarbstoffe [4]) mit den Furfurolbasen als Oxyglutaconaldehydderivaten sind die weiteren Untersuchungen von Th. Zincke [5]) über die Farbbasen aus Dinitrophenylpyridiniumchlorid von Interesse, in denen wahrscheinlich Dianilide des Glutaconaldehyds vorliegen, die durch Essigsäureanhydrid partiell gespalten werden. Glutaconaldehyd selbst konnte jedoch nicht isoliert werden und die ganze Farbstoffgruppe bedarf noch weiterer Untersuchungen.

Kompliziertere Chinolinderivate, die gleichzeitig einen (N-oxy)-Indolrest enthalten, wurden von Fr. Fichter, R. Boehringer und H. Probst [6]) beschrieben. Durch Einwirkung von 2 Mol. o-Nitrobenzylchlorid auf Malonsäureester entsteht Bis-o-nitrobenzylmalonsäureester (I), der bei Einwirkung von alkoholischer Natronlauge 2 Mol. CO_2 verliert und unter Verschiebung der Sauerstoffatome in das rot gefärbte Natronsalz einer Verbindung (II) übergeht, die als Dioxychindolin bezeichnet wird:

I: CH_2, O_2N, C, NO_2, CH_2, $(CO_2CH_3)_2$ → II: NH, C, C, N, CO, OH

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1454, 1459. — [2]) Journ. Chem. Soc. 91, 1584. — [3]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 6, 201. — [4]) Dieses Jahrb. XVI, S. 446 (1906). — [5]) Liebigs Ann. d. Chem. 353, 380. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3932; 40, 3478.

Durch Reduktion (mit JH) entsteht daraus die Muttersubstanz, das Chindolin (III), eine farblose hochschmelzende Base, die mit Säuren (1 Mol.) gelbe Salze liefert und mit Jodmethyl ein Jodmethylat (IV), aus dem durch Natronlauge ein rotes, in Benzol blauviolett lösliches Methylchindolanol (V) entsteht:

Die vorliegenden Arbeiten über Synthesen und Umsetzungen von Akridinfarbstoffen haben kaum neue Gesichtspunkte ergeben; sie bewegen sich in bekannten Geleisen und seien hier nur kurz referiert.

Während sich Phenylanthranilsäure mit Brombenzol und Kupfer nicht weiter phenylieren läßt, gelingt die Darstellung einer Triphenylamin-o-carbonsäure (I) nach J. Goldberg und M. Niemerowski[1]) mit Jodbenzol sehr gut. Dieselbe zerfällt über 200° in CO_2 und Triphenylamin (II) geht aber mit Schwefelsäure in N-Phenylakridon (III) über, das sich nach Fr. Ullmann

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges 40, 2448.

und R. Maag[1]) (mit Natrium und Amylalkohol) leicht zu Dihydrophenylakridin reduzieren läßt. Letzteres geht mit Jod (über ein Perjodid) in N-Phenylakridiniumjodid (IV) über.

Das gleiche Reduktionsverfahren verwandelt das früher beschriebene Chinakridon in rotes Dihydrochinakridin, das sich in Säuren blauviolett löst und durch Oxydation in das schwach gelbe Chinakridin übergeht.

Die Einführung von Phenylresten in die Akridone gelingt nach verschiedenen Methoden; mittels der Grignardschen Reaktion läßt sich aus N-Phenylakridon ein Diphenylakridol (V) gewinnen; durch Kondensation von Akridon oder dessen NO_2-Derivaten mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid erhielten Fr. Ullmann, W. Bader und H. Labhardt[2]) Phenylakridine vom Typus (VI), die sich in verdünnten Mineralsäuren gelb, in Essigsäure violettrot lösen.

Halogenphenylakridine erhielten A. E. Dunstan und Th. P. Hilditch[3]) aus Diphenylamin und Brom(Chlor)benzoësäuren.

A. Senier und A. Compton[4]) stellten Tetra- bzw. Hexamethylakridine dar aus p-Xylidin und ψ-Cumidin mit Dichlormethan bei etwa 300°, wobei zunächst Dixylyl- bzw. Dicumylmethylendiamine, $[C_6H_2(CH_3)_2NH_2]_2CH_2$, gebildet werden. A. Senier und P. C. Austin[5]) untersuchten die Bildungsbedingungen verschiedener Aryldinaphtakridine, die durch Kondensation von einzelnen (nicht allen) substituierten Benzaldehyden mit α-Naphtylamin + α-Naphtol erhalten werden können. Die Bildung von Phenonaphtakridinen wurden bei der Einwirkung von Dijodmethan auf ψ-Cumidin + α-Naphtol beobachtet.

Über die Synthesen von Dihydrophenonaphtakridinen aus β-Arylnaphtylaminen in Formaldehyd in alkoholischer Lösung vgl. H. Th. Bucherer und Fr. Seyde[6]).

Analog dem Chrysanilin[7]) wird auch das Benzoflavin nach A. E. Dunstan und L. Cleaverley[8]) beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° hydrolysiert und geht in Benzoflavol über:

C_6H_5 | H_3C — C — CH_3 / H_2N — N — NH_2 → C_6H_5 | H_3C — C — CH_3 / HO — N — OH

Bekanntlich zeichnen sich die α- und γ-Methyle bei homologen Chinolinen durch ausgesprochene Reaktionsfähigkeit aus. Das gleiche

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2515. — [2]) Ibid., S. 4795. — [3]) Journ. Chem. Soc. 91, 1659. — [4]) Ibid., S. 1927. — [5]) Ibid., S. 1233, 1240. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 859. — [7]) Dieses Jahrb. XVI, S. 450 (1906). — [8]) Journ. Chem. Soc. 91, 1619.

gilt für 9. CH_3 bei homologen Akridinen. A. Porai-Koschitz, P. Ssolodownikow und M. Troitzki[1]) konnten Chinaldin und Homologe sowie ms-Methylakridin mit Aminobenzaldehyden zu Verbindungen vom Typus (I) und (II) kondensieren:

(I): Chinolin-Gerüst (N) mit —$CH=CH.C_6H_4.NH_2$

(II): Akridin-Gerüst (N), am C: $CH=CH.C_6H_4.NH_2$

Nur die p-Aminoderivate sind Farbstoffe, und zwar färben die Chinaldinderivate in schwach saurer Lösung gelb bis rotorange, die Methylakridinderivate dagegen rotviolett bis blau.

Chinonimidfarbstoffe.

Nach den schönen Beobachtungen von F. Raschig über die Einwirkung von Chlorkalk auf Ammoniak war es wahrscheinlich, daß eine Reihe bekannter Farbenreaktionen aromatischer Basen auf die intermediäre Bildung von Phenylchloraminen zurückzuführen seien[2]); so die blaue Färbung, die Anilin mit Chlorkalk gibt, wobei vielleicht zunächst entstehendes Phenylchloramin, C_6H_5NHCl, über Phenylhydroxylamin in p-Aminophenol übergeht, das sich dann mit Anilin zu Indophenol vereinigt. Auch die Bildung von Azobenzol und von Phenylchinondiimid wird auf diese Weise leicht verständlich:

$$C_6H_5NHCl + NH_2.C_6H_5 \begin{cases} \nearrow C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_5 \\ \searrow C_6H_5{-}NH.C_6H_5.NH_2 \longrightarrow C_6H_5{-}N{=}C_6H_4{=}NH \end{cases}$$

ebenso wie die Entstehung von Naphtazin aus C_6H_7NHCl und andere mehr.

Daß intermediär auftretendes Phenylchinondiimid und analoge Verbindungen eine wichtige Rolle für das Zustandekommen von Chinonimidfarbstoffen spielen, ist wohl zweifellos. Namentlich trifft dies für die Bildung eines der wichtigsten ältesten und zugleich kompliziertesten Farbstoffe zu, für das Anilinschwarz.

Das lange ohne Erfolg bearbeitete Problem der Konstitution desselben ist durch die schönen Untersuchungen von R. Willstätter und Ch. W. Moore[3]) der Lösung wesentlich näher gebracht worden, indem es gelang, die Zwischenphasen der Schwarzbildung festzuhalten und aufzuklären.

[1]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 6, 291. — [2]) F. Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 2065. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2665.

Als erstes Oxydationsprodukt des Anilins ist dabei das (schon von H. Caro beobachtete) Phenylchinondiimid (Chinonmonophenyldiimin) (I) anzunehmen, das in ganz reinem Zustande von R. Willstätter durch Oxydation von p-Aminodiphenylamin (mit trockenem Silberoxyd in Äther) in Form rotgelber Prismen erhalten wurde. Die Verbindung polymerisiert sich außerordentlich leicht unter verschiedenen Bedingungen und verwandelt sich dabei zunächst in die blaue dimolekulare Emeraldinbase (Azurin, $C_{24}H_{20}N_4$) (II), die durch weitere Oxydation in ein rotes wasserstoffärmeres Imin (III) übergeführt werden kann:

$$C_6H_5{-}NH_2 \longrightarrow \underset{\text{I.}}{C_6H_5{-}N{=}C_6H_4{=}NH} \longrightarrow \underset{\text{II.}}{C_6H_5{-}N{=}C_6H_4{=}N{-}C_6H_4{-}NH{-}C_6H_4{-}NH_2}$$

$$\downarrow \text{ (I)} \qquad \downarrow \text{ (II)}$$

$$\underset{\text{IV.}}{C_6H_5 . N{=}C_6H_4{=}O} \qquad \underset{\text{III.}}{C_6H_5{-}N{=}C_6H_4{=}N{-}C_6H_4{-}N{=}C_6H_4{=}NH}$$

Letzteres geht durch weitere Polymerisation in ein Produkt über, dessen einfachste mögliche Formel durch $C_{48}H_{36}N_8$ auszudrücken wäre und das mit Anilinschwarz die größte Ähnlichkeit besitzt. (Statt obiger indaminartigen Strukturformeln ist für diese Polymerisationsprodukte auch eine chinonanilidartige Formulierung möglich, die von H. Bucherer bevorzugt wird.)

Neben diesen sauerstofffreien Produkten bilden sich leicht sauerstoffhaltige. Chinonphenyldiimin geht schon durch kaltes Wasser allmählich in Chinonphenylmonoimin (IV) über; bei der Oxydation äquimolekularer Mengen p-Aminodiphenylamin und p-Oxydiphenylamin (bzw. der Kondensation von Chinonphenylmono- und -diimin) entsteht dann ein sauerstoffhaltiges Emeraldin, $C_{24}H_{19}N_3O$, das sich gleichfalls zu einem roten Imin oxydieren läßt. Sehr ähnliche Produkte entstehen auch unter Ammoniakabspaltung aus fertigem, sauerstofffreiem Emeraldin, so daß hier verschiedene korrespondierende Reihen von Verbindungen vorliegen, die durch weitere Polymerisation in dem Anilinschwarz sehr ähnliche Verbindungen übergehen. Es gibt offenbar nicht nur ein einziges Anilinschwarz, sondern (wie auch die Erfahrungen der Färberei und Druckerei zeigen) eine ganze Gruppe von sehr ähnlichen Farbstoffen.

Es ist leicht verständlich, daß sich derartige Substanzen auch bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrobenzol bilden können, wobei das Auftreten derselben etwa durch die Annahme erklärt werden kann, daß sich intermediär entstehendes Phenylhydroxylamin mit Anilin zu p-Aminodiphenylamin vereinigt, das durch Nitrosobenzol zu Chinonphenyldiimid oxydiert wird usw.[1]).

---

[1]) W. Nover, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 288.

Von Untersuchungen über einfache zusammengesetzte Chinonimidfarbstoffe seien hier folgende hervorgehoben.

F. Kehrmann[1]) untersuchte eine Reihe von Azoxoniumverbindungen (Oxazinfarbstoffen), zu denen auch das sogenannte Meldolablau gehört. Das demselben entsprechende entmethylierte Produkt aus β-Naphtol und Chinondichlordiimid (I) läßt sich diazotieren, enthält daher wohl eine NH_2-Gruppe, nach deren Eliminierung ein Naphtophenoxazonium (II) entsteht, das sich durch Oxydation außerordentlich leicht in Phenonaphtazoxon (III) verwandelt. Die gleiche Neigung zeigt die Acetylverbindung (IV) (erhältlich durch Oxydation des acetylierten Leukoderivats von (I), die dabei in das bekannte Aminophenonaphtazoxon (V) übergeht.

Für diese Verbindungen scheint die Annahme der Konstitution von Oxoniumkörpern mit Kehrmann die wahrscheinlichste.

Auf Grund weiterer Experimentaluntersuchungen wurden auch die Formeln des isomeren Farbstoffs aus o-Aminophenol und 4-Amino-1,2-naphtochinon diskutiert, dessen Derivate teils chinoid (VI), teils nach dem Oxoniumtypus (VII) zusammengesetzt aufgefaßt werden:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2071.

Die Neigung der Aufnahme von Sauerstoff in die 5-Stellung des Naphtalinkerns (oder der Ersatz von N durch O) ist bei analogen Verbindungen häufig zu beobachten. Bei längerem Erhitzen und Durchschütteln von Meldolablau (VIII) mit verdünnter Salzsäure entsteht nach J. F. Thorpe[1]) Dimethylaminophenonaphtoxazon (IX); derselbe Farbstoff entsteht auch in derselben Weise aus Neumethylenblau GG (X) und auch im Nilblau läßt sich so der Aminrest durch Sauerstoff ersetzen. Chinoid formuliert lassen sich die Übergänge so darstellen:

X: $(CH_3)_2N$ — N — O — $N(CH_3)_2$ (Cl) → IX: O= — N — O — $N(CH_3)_2$

← VIII: N — O — $=N(CH_3)_2Cl$

Als das einfachste Nilblau der Naphtalinreihe kann das Diaminonaphtoxazon (XI) betrachtet werden, das sich nach R. Nietzki und V. Becker[2]) auffallend leicht schon beim Kochen der essigsauren Lösung des 1,4-Diamino-β-naphtols bildet. Letzteres wurde durch Nitrieren und Reduktion von Diacetyl-2,1-aminonaphtol erhalten:

H_2N — NH_2 — OH → XI: H_2N — N — O — =NH

Eine Wolle blau färbende Disulfosäure entsteht in analoger Weise aus 1,4-Diamino-2-naphtolsulfosäure, die durch Reduktion der Azoderivate des Eikonogens gewonnen werden konnte.

Über die Einwirkung von Anilin und aromatischen Basen auf Gallocyanin, die bekanntlich zu Substitutionsprodukten des Chinonkerns führt, vgl. E. Grandmougin und E. Bodmer[3]).

---

1) Journ. Chem. Soc. 91, 324. — 2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3397. — 3) Journ. f. prakt. Chem. 75, 199.

Die Fluorescenzabsorption des Resorufins wurde von Fr. G. Wick[1]) untersucht.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Thymolbenzyläther erhielt B. Ssolonina[2]) einen blau löslichen Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{34}H_{39}N_3O$, der als das Oxyd des salpetersauren Dibenzyläthers des Thymochinoniumnitratthymolimids aufgefaßt wird.

Bei dem weiteren Studium der bereits referierten[3]) Azoxoniumverbindungen aus Phenanthrenchinon und o-Aminophenolen konnten F. Kehrmann und A. Winkelmann[4]) die früheren Erfahrungen an zahlreichen substituierten Aminophenolen, bei denen die Erscheinungen zum Teil noch klarer hervortreten, bestätigen. Die aus o-Amino-m-kresol entstehende Pseudobase (I) ist farblos, gibt mit sehr verdünnten Mineralsäuren gelbe dissoziierende Salze (II), mit stärkeren rote Oxoniumsalze (III), und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure blau:

Das Verhalten gegen Zinnchlorür und Phenylhydrazin ist das bereits besprochene.

Im Gegensatze zu O. Fischer und K. Arntz[5]) nehmen F. Kehrmann und H. Prager[6]) an, daß der bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Isorosindon entstehende Körper nicht als symmetrisches (6)-Aminoisorosindon aufzufassen ist, sondern der Formel (I) entspricht, da das daraus erhältliche Oxyderivat (II) synthetisch aus 1,2-Phenylnaphtylendiamin und Dioxychinon erhalten werden kann.

Diese Anschauung konnten O. Fischer und R. Römer[7]) bestätigen, einmal durch die Synthese des Methyläthers des Oxyisorosindons (II) aus β-Phenylnaphtylamin, sodann auch durch die Beobachtung, daß das Aminorosindon mit o-Phenylendiamin ein Fluorindinderivat (III) liefert, was nur bei o-Derivaten möglich ist:

---

[1]) Physikal. Zeitschr. 8, 681. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 39, 751. — [3]) Dieses Jahrb. XV, S. 463 (1905). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 613. — [5]) Dieses Jahrb. XVI, S. 453 (1906). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1234. — [7]) Ibid., S. 3406.

Ph. Barbier und P. Sisley[1]) beobachteten im Anschluß an frühere Untersuchungen[2]), daß sich beim Erhitzen von Aminoazotoluol + Aminoazotoluolchlorhydrat in Phenol auf 140 bis 150° ausschließlich symmetrisches Tolusafranin (I) bildet; aus Aminoazobenzol entsteht in analoger Weise das Anilinoderivat (II) des symmetrischen Phenosafranins. Dagegen bildet sich unsymmetrisches Phenosafranin (III), wenn p-Diaminoazobenzolchlorhydrat mit salzsaurem Anilin und Alkohol auf 160 bis 170° erhitzt wird. Das demselben entsprechende asymmetrische Aposafranin (IV), von dem einige Homologe beschrieben werden, kann durch Erhitzen von Aminoazobenzol mit Anilinwasser auf 160 bis 170° gewonnen werden:

[1]) Bull. Soc. Chim. 35, 1278, 1282; (4) 1, 468; Compt. rend. 145, 1185. — [2]) Dieses Jahrb. XVI, S. 452 (1906).

Ein blauviolettes symmetrisches Phenylanilinophenosafranin (V) resultiert aus Azophenin durch Erhitzen mit p-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung auf 165°:

C_6H_5HN — $N.C_6H_5$ — $C_6H_5.N$ — NH — C_6H_5 + NH_2 — NH_2

→ C_6H_5HN — N — V — $C_6H_5.N$ — N — NH_2 — C_6H_5

Oxyketonfarbstoffe.

Auf dem Gebiet der Substitutionsderivate des Anthrachinons ist nach den eingehenden Arbeiten der letzten Jahre diesmal, wie zu erwarten, nur eine verhältnismäßig kleine Nachlese zu konstatieren und die neu dargestellten Isomeren besitzen nur ein untergeordnetes Interesse.

W. H. Bentley, W. D. Gardner und Ch. Weizmann[1]) beschrieben eine Anzahl von Oxy- und Methoxymethylanthrachinonen, sowie deren Brom-, Nitro- usw. Derivate, die durch Kondensation der entsprechenden Benzoylbenzoësäuren entstehen, welche ihrerseits durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Phthalsäureanhydrid und Kresolmethyläther erhalten werden.

Durch Kondensation von p-Dibromphthalsäure mit Dimethylanilin zu den Benzoylbenzoësäuren und Behandeln der letzteren mit Schwefelsäure erhielt E. C. Severin[2]) nach demselben Schema Dibromdimethylaminoanthrachinone, die gleichfalls durch verschiedene Derivate charakterisiert wurden.

Das noch fehlende der 10 möglichen Dioxyanthrachinone von der Stellung 1,6 wurde von O. Frobenius und E. Hepp[3]) aus 1,6-(α)-Nitroanthrachinonsulfosäure → Methoxy- bzw. Oxyanthrachinonsulfosäure und Erhitzen der letzteren mit Kalkmilch auf 195° gewonnen.

Über die Isolierung von Emodin (und Juglon) aus Faulbaumrinde (bzw. Walnußschalen) berichtete R. Combes[4]).

Von den in Oldenlandia umbellata vorkommenden Anthrachinonderivaten konnte A. G. Perkin[5]) die Konstitution zweier

[1]) Journ. Chem. Soc. 91, 1626. — [2]) Ann. scient. 4, 141. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1048. — [4]) Bull. Soc. Chim. (4) 1, 800. — [5]) Journ. Chem. Soc. 91, 2066.

Verbindungen als Dimethyläther des Anthragallols von der Stellung (I) und (II) feststellen, wobei frühere Ergebnisse bestätigt wurden:

Von den Reduktionsprodukten des Anthrachinons verhält sich das Anthranol bekanntlich tautomer und reagiert bei verschiedenen Umsetzungen nach Formel (I) oder (II) (Anthron):

F. Kaufler und W. Suchannek[1]) konnten zeigen, daß diese Tautomerie auch in verschiedenen Derivaten fortbesteht. So vereinigt sich Anthranol mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen, die sowohl als Hydrazone (IV), wie als Azoderivate (III) reagieren; das gleiche gilt für die Azoderivate des (für sich nicht diazotierbaren) Mesoanthramins:

Reagiert hierbei das Anthranol in der Enolform, so verhält es sich Nitrosodimethylanilin gegenüber wie eine Ketomethylenverbindung und gibt damit ein Derivat von der Formel (V).

Über kompliziertere Dibenzylderivate des Anthracens vgl. die Mitteilungen von E. Lippmann und R. Fritsch[2]).

Die Aufklärung der Konstitution des Indanthrens verdanken wir den schönen Untersuchungen von R. Scholl[3]), deren Fortführung weitere interessante Resultate ergeben hat.

Auf die Darstellung verschiedener Chlor-, Brom-, Nitro-, Amido- und Oxyderivate des Indanthrens, in welchen die Stellung der

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 518. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 351, 52. — [3]) Dieses Jahrb. XIII, S. 473 (1903).

Substituenten bestimmt werden konnte [1]), sei hier nur hingewiesen. Versuche, die NH-Gruppen des Indanthrens zu acylieren, ergaben nach R. Scholl und H. Berblinger [2]) das Resultat, daß eine Einwirkung von Benzoylchlorid oder Acetylchlorid langsam erst beim Kochen mit Chinolin (und Essigsäureanhydrid) vor sich geht; die entstehenden Tetraacetyl- bzw. Tetrabenzoylderivate entsprechen jedoch der Formel:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\cdot OCOC_6H_5\\ |\\ C\cdot OCOC_6H_5\end{matrix}\right\rangle C_6H_2\left\langle\begin{matrix}NH\\ \\ NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_2\left\langle\begin{matrix}C\cdot OCOC_6H_5\\ |\\ C\cdot OCOC_6H_5\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

und leiten sich von Tetrahydroindanthren ab. Es tritt also bei der Einwirkung gleichzeitig eine Reduktion ein, wie etwas Analoges bereits beim Acetylieren von Chinon zu Diacetylhydrochinon, bei der Bildung von Tetrabenzoylindigweiß aus Indigo und Benzoylchlorid und bei verschiedenen Chinonimidfarbstoffen beobachtet war. Die Zahl der schon bekannten Reduktionsprodukte des Indanthrens konnte durch die Untersuchungen von R. Scholl [3]) noch erheblich vermehrt werden und zwischen dem wasserstoffärmsten Oxydationsprodukt des Indanthrens, dem grüngelben Anthrachinonazin, $C_{28}H_{12}N_2O_4$, und der sauerstofffreien Muttersubstanz, dem gelben Anthrazin, $C_{28}H_{16}N_2$ bzw. dem rotbraunen N-Dihydroanthrazin, $C_{28}H_{18}N_2$, liegen nicht weniger als 10 Zwischenstufen vor, deren Nuancen mit dem von Scholl ausgesprochenen Gesetz über das Verhältnis chromophorer, chromogener und auxochromer Gruppen durchaus harmonieren.

Die Hoffnungen, die auf eine technische Verwertbarkeit der Derivate des (aus Phthalsäureanhydrid und α-Naphtol leicht zugänglichen) Oxynaphtacenchinons gesetzt wurden, scheinen sich nicht zu erfüllen. Ch. Weizmann beschrieb zusammen mit A. Friedl, F. Thomas und W. H. Bentley [4])

OH

CO

CO

eine größere Zahl von Di- und Trioxy-, von Nitro-, Amino- usw. Derivaten des Naphtacenchinons, die teils durch direkte Substitution des Oxynaphtacenchinons, teils durch Verwendung substituierter (Oxy-, Methoxy-, Nitro-)Phthalsäuren erhalten wurden. Es stellte sich heraus, daß Substitutionen im Naphtalinkern die Nuance stärker beeinflussen als die im Benzolkern.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 320, 326. — [2]) Ibid., S. 395. — [3]) Ibid., S. 933. — [4]) Journ. Chem. Soc. 91, 441, 1588.

Neben dem Indanthren entsteht in der Ätzkalischmelze des β-Aminoanthrachinons, namentlich bei höherer Temperatur (350°), bekanntlich ein nicht weniger interessanter Küpenfarbstoff, der aus seiner blauen alkalischen Reduktionslösung Baumwolle sehr echt gelb färbt, das sogenannte Flavanthren. Es gelang R. Scholl[1]), gleichfalls die Konstitution dieses Farbstoffs, der sich glatter durch Kochen von β-Aminoanthrachinon mit wasserfreiem Antimonpentachlorid bildet, auf einem einwandfreien synthetischen Wege festzustellen.

Aus α-Jod-β-methylanthrachinon (I) wurde durch Erhitzen mit Kupferpulver ein Dimethyldianthrachinonyl (II) dargestellt, in welchem sich die Methylgruppen zu Carboxylen oxydieren lassen (III):

Ersetzt man dieselben über das Säureamid mittels Brom und Natronlauge durch Aminogruppen (IV), so tritt sofort Wasserabspaltung ein und es resultiert Flavanthren (V).

Für das Brasilin und Hämatoxylin haben die Arbeiten der letzten Jahre zwar noch zu keiner Synthese, aber doch schon zur Aufstellung von Konstitutionsformeln geführt, an denen starke Variationen kaum noch zulässig erscheinen. Das Problem dürfte aus dem analytischen in das synthetische Stadium getreten sein. Für das Trimethylbrasilin wurde von W. H. Perkin auf Grund

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1691.

seiner Spaltung in p-Methoxybenzoësäure und Oxydimethoxyhydrinden die Formel (I)[1]:

CH_3O O CH OCH_3
I
CH
CH CH$_2$ OCH_3
OH

aufgestellt; die Synthese eines derartigen Komplexes gelang W. H. Perkin und R. Robinson[2]) auf folgendem Wege: Veratrumaldehyd wurde über Dimethoxyzimtsäure und Dimethoxyhydrozimtsäure in Dimethoxyhydrindon übergeführt und letzteres mit p-Methoxysalicylaldehyd zu dem entsprechenden Benzalderivat (II) kondensiert. Bei der Reduktion wird CO zu CH.OH reduziert und durch Wasserabspaltung entsteht dann eine Verbindung (III), die das Skelett und die Methoxylgruppen des Trimethylbrasilins enthält:

CH_3O O CH OCH_3
III
CH
CH_2 CH_2 OCH_3

← CH_3O OH OC OCH_3
II
C
CH OCH_3

und sich von diesem durch den Mindergehalt eines Atoms Sauerstoff unterscheidet. Allerdings konnte sie bisher nicht experimentell mit dem Brasilin in nähere Beziehung gebracht werden und es scheint nach neueren Untersuchungen Perkins wahrscheinlicher, daß der Chroman- und Indenring des Moleküls die Kohlenstoffatome 1 und 2 gemeinsam haben.

Die Synthese derartiger Komplexe, die als Indenobenzopyranole bezeichnet werden können, läßt sich bei beiden Komponenten variieren. Analoge Verbindungen entstehen einerseits aus Salicylaldehyd, Resorcylaldehyd, kombiniert andererseits mit den Hydrindonen aus Zimtsäure, Methylendioxyzimtsäure (aus Piperonal) usw.

Einfachere Verbindungen von analogem Typus, in deren stark gefärbten Salzen vermutlich vierwertiger Sauerstoff angenommen werden muß, die daher als Phenopyryliumverbindungen bezeichnet

---

[1]) Dieses Jahrb. XVI, S. 470 (1906). — [2]) Journ. Chem. Soc. 91, 1073.

werden können, wurden von H. Decker und Th. v. Fellenberg[1]) durch Einwirkung von HCl auf Mischungen von o-Oxybenzaldehyden und Acetophenonen erhalten. Dieselben Körper entstehen aber auch bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Cumarine:

COH, COH + CO—C_6H_5, CH_3 → OH, CO—C_6H_5, CH, CH → Cl, O, C—C_6H_5, CH, CH

O, CO, CH, CH → O, C, C_6H_5, OMgBr, CH, CH ↗

Die von Bülow auf gleichem Wege, z. B. aus Resorcin und β-Diketonen erhaltenen Farbsalze sind wohl gleichfalls als Phenopyryliumverbindungen zu betrachten.

Durch 30 Proz. Wasserstoffsuperoxyd wird Brasilin und Trimethylbrasilin zu kristallisierenden Verbindungen der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_9$ und $C_{19}H_{20}O_9$ oxydiert[2]).

In diese Gruppe von Verbindungen gehören vielleicht auch die interessanten Kondensationsprodukte von Acetessigester mit Methoxymethylenacetessigester, die Xanthophan- und Glaukophansäure. C. Liebermann, O. Lindenbaum und Truchsäss[3]) fanden ihre schon früher geäußerte Ansicht[4]) bestätigt, daß es sich hier um Derivate des Resacetophenons handle. Vermutungsweise wird für die Xanthophansäure die Formel:

O, O, CH—CH(CO_2CH_3)(CO_2CH_3), CH_2, C_2H_5OOC, C, OH

aufgestellt, aus der ein gewisser Zusammenhang mit Flavon- und Brasilinderivaten ersichtlich ist.

Die Untersuchungen über die Verbindungen und Farbstoffe der Flavongruppe haben nach den erfolgreichen Synthesen der wichtigsten Repräsentanten einen gewissen Abschluß gefunden. Eine neuerliche Mitteilung von v. Kostanecki[5]) enthält Angaben über die Synthesen homologer Flavone mittels Cuminol und α-Oxyacetophenonen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3815, vgl. auch W. H. Perkin und R. Robinson, Proc. Chem. Soc. 23, 149. — [2]) W. H. Perkin und R. Robinson, Proc. Chem. Soc. 23, 166. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3570. — [4]) Dieses Jahrb. XVI, S. 476 (1906). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3669.

Zur Stütze ihrer Ansicht über die Konstitution des Catechins als Derivate eines Benzoylcumarans[1]) haben St. v. Kostanecki, O. Lampe und Ch. Marschalk[2]) eine Anzahl von Benzoyl- und Methoxybenzoylcumaranen und -chromanen dargestellt. Sehr geeignet zur Charakterisierung von Catechinen sind die Bromderivate des Tetramethyläthers, die durch Reduktion nahezu quantitativ und ohne Veränderung entbromt werden können[3]). Analog verhalten sich Brommaclurinmethyläther und Dibromphloroglucinmethyläther.

Indigo.

Für die Art des Vorkommens und der Gewinnung von natürlichem Indigo aus Indigofera-Arten von Interesse sind die Untersuchungen von A. G. Perkin und W. P. Bloxam[4]), die eine zweckmäßige Methode zur Isolierung von reinem Indikan aus getrockneten Blättern ausarbeiteten (etwa 30 g aus 1 kg, durch Extraktion mit Aceton). Mit Isatin und Säuren geht dasselbe quantitativ in Indirubin über (weshalb Q. Orchardson, S. H. Wood und W. P. Bloxam[5]) empfehlen, den Indikangehalt auf diese Weise zu bestimmen), während die Einwirkung von Säuren allein auch zur Bildung von braunen Nebenprodukten führt. Das sogenannte Indigbraun des natürlichen Handelsproduktes (Bengalindigo), vorwiegend $C_{16}H_{12}N_2O_3$, läßt sich am besten daraus mit Pyridin als alkalilösliches braunes Pulver extrahieren und darf neben anderen amorphen Produkten wohl als Umwandlungsprodukt des Indikans (Indoxyls) betrachtet werden. Denselben Ursprung haben offenbar auch kleine, von A. G. Perkin[6]) im Javaindigo beobachtete Mengen von Isatin.

Indigotin wurde von A. G. Perkin[7]) in der von den Eingeborenen zum Färben benutzten westafrikanischen Papilionacee *Lonchocarpus cyanescens* nachgewiesen.

Über die Analyse von natürlichem Indigo in Form von Indigotetrasulfosäure[8]) entstand eine Polemik zwischen O. Orchardson, S. H. Wood und W. P. Bloxam[4]) und C. Bergtheil und R. V. Briggs[9]), auf die hier nur verwiesen sei.

Die Zahl der Arbeiten rein chemischen Inhalts war im abgelaufenen Jahr verhältnismäßig gering.

K. G. Falk und J. M. Nelson[10]) diskutieren die (nicht zu bestreitende) Möglichkeit der Existenz zweier isomerer Indigotine,

---

[1]) Dieses Jahrb. XVI, S. 468 (1906). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3660. — [3]) Ibid., S. 4910. — [4]) Proc. Chem. Soc. 23, 116, 218; Journ. Chem. Soc. 91, 1715. — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. 26, 4, 1174. — [6]) Proc. Chem. Soc. 23, 30. — [7]) Journ. Soc. Chem. Ind. 26, 389. — [8]) Dieses Jahrb. XVI, S. 472 (1906). — [9]) Journ. Soc. Chem. Ind. 26, 182. — [10]) Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 1739.

die der malenoiden und fumaroiden bzw. der Syn- und Antiform entsprechen würden:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{=}C\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4 \qquad C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{=}C\langle{}^{NH}_{CO}\rangle C_6H_4$$

Die letzteren pflegen nach Beobachtungen an anderen analogen Substanzen weniger gefärbt zu sein. Einen Fingerzeig für die Existenz solcher Isomeren gibt vielleicht die Tatsache, daß N-Diacetylindigo auffallenderweise (?) rot gefärbt ist und daß von C. Liebermann und Dickhuth zwei isomere Formen des Diacetylindigweiß beschrieben wurden.

H. Chamat[1]) erzielte eine elektrolytische Reduktion von Indigo zu Indigweiß, indem er eine feingepulverte Mischung desselben mit Graphit in alkalischer Flüssigkeit als Kathode benutzte.

N-Methylindigo bildet sich nach A. Benedicenti[2]) im Hunde- und Kaninchenorganismus bei Verfütterung von N-Methylindol.

p,p-Tetramethyldiaminoindigo wurde von M. Freund und A. Wirsing[3]) in kleiner Menge aus Dimethylaminophenylglycin, $(CH_3)_2N.C_6H_4{-}NH.CH_2COOH$, mittels Natriumamid erhalten. Der Farbstoff löst sich in verdünnten Säuren mit blauer, in Chloroform mit grüner Farbe und färbt Textilfasern aus der Küpe grün an.

Von Interesse sind einige neue Synthesen des Isatins, für welche allerdings analoge Vorgänge bereits vorlagen.

R. Bauer[4]) beobachtete die Bildung dieser Verbindung beim Erwärmen von Diphenyloxalimidchlorid, $C_6H_5{-}N{=}C.Cl{-}CCl{=}N{-}C_6H_5$, mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Die Ausbeute, die bei Verarbeitung des Anilin- und p-Toluidinderivats recht bescheiden ist, steigt bei der Kondensation des o-Tolyloxalimidchlorids auf 50 Proz. der Theorie (an o-Methylisatin).

Umgekehrt verläuft die Bildung von Isatinderivaten aus Dichloressigsäure und aromatischen Basen bekanntlich beim p-Toluidin am glattesten. J. Ostromisslensky[5]), welcher diese ältere Reaktion neuerdings eingehend studierte, fand, daß das Hauptprodukt der Reaktion zwischen Dichloressigsäure und o-Toluidin eine (durch p-Umlagerung aus der nicht isolierten Di-o-toluidoessigsäure (I) entstehende) Verbindung (II) darstellt:

---

[1]) Compt. rend. 145, 1419; 146, 231. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 53, 181. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 204. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2650. — [5]) Ibid., S. 4972.

$NH.C_6H_4.CH_3$ — CH — COOH — III — NH_2 — CH_3 ⟵ I — COOH — $CH—NH.C_6H_4.CH_3$ — NH — CH_3 ⟶ $NH.C_6H_4.CH_3$ — HOOC—CH — II — NH_2 — CH_3

↓

$NH.C_6H_4.CH_3$ — CH — IV — CO — NH — CH_3 ⟶ $N.C_6H_4.CH_3$ — C — V — CO — NH — CH_3 ⟶ CO — VI — CO — NH — CH_3

während die o-Umlagerung (die beim p-Toluidinderivat die Hauptreaktion bildet), über (III) und (IV) zum o-Tolyl-o-methylimesatin (V) führt, das durch Säuren zu o-Methylisatin gespalten wird. Auch aus Anilin konnte entgegen den bisherigen Angaben Phenylimesatin (bis 24 Proz.) erhalten werden.

G. Heller und O. Noetzel[1]) konnten zeigen, daß das violettschwarze Natriumsalz des Isatins nach der Formel (I) zusammengesetzt ist, während das daraus erhältliche Silbersalz nach den Untersuchungen A. v. Baeyers nach Formel (II) reagiert:

CO — I — CO — N — Na   CO — II — C.OAg — N

Aus dem Natriumsalz entsteht N-Benzoyl- und N-Methylisatin, aus dem Silbersalz bekanntlich der o-Methyläther, der die Reaktionsfähigkeit aller α-Isatinderivate teilt und in Indigo übergeführt werden kann.

Über die Bildung verschiedener α- und β-Isatinäthylimide aus Isatin und Äthylamin berichtete C. Haslinger[2]), über Quecksilbersalze des Isatins vgl. W. Peters[3]).

Die blauen Farbstoffe aus Isatin und Thiophen (Indophenin), Pyrrol (Pyrrolblau A und B) und Piperidin (Isatinpiperidblau) wurden von C. Liebermann und R. Krauss[4]) im Anschluß an frühere Arbeiten[5]) eingehend untersucht. Für die Verbindungen,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1291. — [2]) Ibid., S. 3598. — [3]) Ibid., S. 235. — [4]) Ibid., S. 2492. — [5]) Dieses Jahrb. XV, S. 478 (1905).

deren Zusammensetzung durch Darstellung von Substitutionsprodukten (aus Chlor-, Dichlor-, Nitro-usw.-isatin) kontrolliert wurde, werden folgende Konstitutionsformeln aufgestellt:

Über den bereits referierten[1]) Thioindigo (IV) liegt eine ausführlichere Mitteilung von P. Friedlaender[2]) vor. Das Ausgangsprodukt für die Synthese dieses Farbstoffes konnte außer durch Wasserentziehung aus Phenylthioglykol-o-carbonsäure noch auf einem etwas abweichenden Wege gewonnen werden. o-Aminophenylmercaptan (bzw. dessen durch Schwefeln von Anilin leicht zugängliches Disulfid) geht bei Einwirkung von Chloressigsäure in (das Anhydrid der) o-Aminophenylthioglykolsäure (I) über, in welcher sich die Aminogruppe durch Cyan ersetzen läßt. Die o-Cyanphenylthioglykolsäure (II) läßt sich schon beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge in 3-Aminothionaphten-2-carbonsäure (III) umwandeln, die durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren unter NH_3- und CO_2-Verlust glatt zu Oxythionaphten (IV) hydrolysiert wird:

---

[1]) Dieses Jahrb. XVI, S. 473 (1906). — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 351, 390.

Schwefelfarbstoffe.

In der begründeten Voraussetzung, daß in den meisten blauen Schwefelfarbstoffen des Handels Merkaptane von Thiazinfarbstoffen vorliegen, versuchten R. Gnehm und E. Walder[1]) Nitro- und Aminoderivate des Methylenblaus darzustellen, um in letzteren in bekannter Weise NH_2 durch SH zu ersetzen. Ein Mononitroderivat liegt, wie bestätigt werden konnte, in dem sogenannten Methylengrün vor, das bei der Reduktion ein blaues Amino-Methylenblau liefert. (Beim Nitrieren von Methylenblau mit Salpetersäure bei 80° scheint sich dagegen unter Abspaltung von Methylgruppen ein Dinitrodimethylthionin zu bilden.) Die Umsetzung der Diazoverbindung mit Xanthogenat gab kein positives Resultat; mit Jodkalium konnte ein Jodmethylenblau gewonnen werden.

Wesentlich reaktionsfähiger als das Methylenblau erwies sich das Äthylenblau, das analoge Tetraäthylderivat[2]), das von der berechneten Menge Salpetersäure in Essigsäure zu einem Mononitroderivat (Äthylengrün) nitriert wird. Bei der Reduktion geht es in Tetraäthyltriaminothiazin über, mit Brom in ein bromiertes Äthylenblau, beim Erhitzen mit Ammoniak in asymmetrisches Diäthylaminothiazin.

Beim Nitrieren mit Salpetersäure und salpetriger Säure entsteht dagegen ein Derivat von der mutmaßlichen Formel (I), aus dem sich bei Reduktion Diäthyltetraminothiazin (II) bildet:

NO_2, N, I, $(C_2H_5)_2N$, S, N.OH, NO_2 → H_2N, N, II, $(C_2H_5)_2N$, Cl, S, NH_2

Während sich bekanntlich ein Diäthyl-disulfobenzylthiazin technisch leicht darstellen läßt (Thiocarmin von L. Cassella u. Co.), gelang es R. Gnehm und A. Schoenholzer (l. c.) nicht, aus Äthylbenzylanilin den unsulfierten Farbstoff zu erhalten. Die dazu erforderlichen Zwischenprodukte p-Nitroso-, p-Aminoäthyl(methyl)-benzylanilin konnten dargestellt werden. Desgleichen wurden Äthylbenzylanilinsulfosäure, einige Derivate derselben und das Thiocarmin des Handels näher charakterisiert.

Positivere Resultate erhielten Fr. Fichter, J. Fröhlich und M. Jalon[3]) bei der Synthese von Schwefelfarben der Azogruppe, für welche bereits Analoga vorlagen. Ersetzt man in der Nitrotoluidinsulfosäure (I) zuerst die Amino-, dann die Sulfogruppe

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 76, 401. — [2]) R. Gnehm und A. Schindler, Journ. f. prakt. Chem. 76, 471. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4420.

durch SH, so erhält man bei der Reduktion ein Aminotolyldimerkaptan (III), das sich diazotieren und kuppeln läßt. Die Azoderivate z. B. mit β-Naphtylamin (IV) färben Baumwolle aus schwefelalkalischem Bade und zwar waschecht, weil sie an der Luft in unlösliche Disulfide übergehen (aber nicht licht- und säureecht):

CH_3, NO_2, HO_3S, NH_2 (I) → CH_3, NO_2, HO_3S, SH (II) → CH_3, NH_2, HS, SH (III)

→ CH_3, $-N{=}N.C_{10}H_6.NH_2$, HS, SH (IV)

H. Wichelhaus und W. Vieweg[1]) erhielten braune bis schwarze typische Schwefelfarbstoffe aus verschiedenen natürlichen Farbstoffen von Phenolcharakter, wie Brasilin, Maclurin, Euxanthon, ferner aus Gallacetophenon, Aurin u. a. durch Erhitzen mit Schwefel auf hohe Temperaturen (250—300°). Aus Fluoresceïn resultierte ein blaurot lösliches Produkt mit etwa 27 Proz. S.

Farbstoffe unbekannter Konstitution.

Die Fortführung der auch experimentell bewunderungswerten Untersuchungen über den biologisch wichtigsten Pflanzenfarbstoff, das Chlorophyll, durch R. Willstätter und seine Schüler[2]) hat, wie zu erwarten, weitere interessante Aufschlüsse über die Zusammensetzung und die Beziehungen zu den Blutfarbstoffen gebracht. Zunächst zeigte sich, daß das Chlorophyll verschiedener Provenienz (Monokotyledonen, Dikotyledonen, Gymnospermen, Kryptogamen, Grünalgen) zwar in seinen Eigenschaften sehr gleichartig ist, aber doch in seinen Spaltungsprodukten kleine Differenzen aufweist. Das übereinstimmende bei allen Präparaten war ein Gehalt von komplex gebundenem Magnesium, das nicht durch Alkalien, leicht aber durch Säuren eliminiert werden kann. Man

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 126. — [2]) R. Willstätter und F. Hocheder, Liebigs Ann. d. Chem. 354, 205; R. Willstätter und R. Pfannenstiehl, ibid. 358, 205; R. Willstätter und W. Mieg, ibid. 355, 1.

erhält dann als aschefreies Produkt, das aber mit verschiedenen Metallen (Zn, Cu, Fe) sehr leicht komplexe Verbindungen eingeht, einen neutralen Körper, das sogenannte Phaeophytin, das durch alkoholisches Kali leicht verseift wird, und dabei übereinstimmende Mengen (etwa 27,7 Proz.) eines hochmolekularen, Phytol genannten Alkohols, $C_{20}H_{40}O$, liefert. Derselbe scheint ein primärer Alkohol der Allylreihe zu sein und in den verschiedenen Chlorophyllfarbstoffen einheitlich und annähernd in derselben Quantität vorzukommen. Chlorophyll wäre danach als der Phytolester eines (etwas variierenden) magnesiumhaltigen Farbstoffkomplexes aufzufassen, des Chlorophyllins, das aus alkoholischen Chlorophyllextrakten durch Einwirkung von methylalkoholischem Kali gewonnen werden kann. Von Interesse sind namentlich die Spaltungsprodukte des Chlorophyllins mit alkoholischem Kali bei höherer Temperatur (140—200°). Das auf diesem Wege erhältliche Rhodophyllin bildet ein gut kristallisierendes Kaliumsalz von der Zusammensetzung $K_2C_{33}H_{32}N_4O_4Mg$ und analoge, zum Teil kristallisierende Salze existieren mit Na, Mg, Erdalkalien und Schwermetallen. Bei einem Vergleich mit der empirischen Formel der eisenhaltigen Blutfarbstoffe Hämin und Hämatin, denen gewöhnlich die Zusammensetzung $C_{34}H_{34}N_4O_4FeCl$ und $C_{34}H_{35}N_4O_4Fe$ zugeschrieben wird, ist die Ähnlichkeit evident (wenn man überdies berücksichtigt, daß die Analysenresultate auch mit C_{33} vereinbar sind), und es scheint nicht unwahrscheinlich, daß Hämatin und Rhodophyllin dasselbe Kohlenstoffgerüst enthalten. Bei der Einwirkung von Säuren (Oxalsäure, Essigsäure) wird Magnesium abgespalten und es entsteht ein gut kristallisierendes rotes Produkt, das in der Zusammensetzung $C_{33}H_{36}N_4O_4$ mit Mesoporphyrin übereinstimmend, in den Eigenschaften von diesem etwas abweicht und als Alloporphyrin bezeichnet wird.

Außer dem amorphen Chlorophyllin kommt in grünen Pflanzenorganen noch ein kristallisierbares (bereits von Botanikern mikroskopisch nachgewiesenes) Chlorophyll vor, dessen Isolierung in größerer Menge R. Willstätter und M. Benz[1]) gleichfalls kürzlich gelungen ist. Auch diese in der lebenden Pflanze in geringerer Menge vorkommende Substanz enthält komplex gebundenes Magnesium (dagegen kein ätherartig gebundenes Phytol); sie scheint die Zusammensetzung $C_{38}H_{42}O_7N_4Mg$ zu besitzen und liefert bei der Zersetzung mit Oxalsäure das magnesiumfreie olivbraun lösliche, gut kristallisierende Phäophorbin, das mit Metalloxyden charakteristisch komplexe Verbindungen eingeht.

Auf die Einzelheiten dieser Untersuchungen einzugehen, ist hier leider nicht möglich, und auch auf die Arbeiten von T. Koz-

---

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 358, 267.

niewski und L. Marchlewski[1]), die eine Fülle wertvollen experimentellen Materials enthalten, kann hier nur hingewiesen werden. Spektralanalytische Untersuchungen in der Chlorophyllgruppe brachte M. Tswett[2]).

Neben dem Chlorophyll wurden schon vor längerer Zeit in grünen Pflanzenorganen gelbe als Xanthophyll bezeichnete Produkte beobachtet, auf deren Zusammensetzung die Untersuchungen von Willstätter gleichfalls neues Licht geworfen haben. Als ständiger Bestandteil der grünen Zelle konnte der interessante, zuerst aus Mohrrüben isolierte rote Kohlenwasserstoff Carotin[3]) nachgewiesen werden, dessen Zusammensetzung zu $C_{40}H_{56}$ sichergestellt wurde. Das eigentliche Xanthophyll entspricht der Formel $C_{40}H_{56}O_2$ und steht offenbar mit dem Carotin (vielleicht auch mit dem Phytol) in genetischem Zusammenhang. Angesichts der leichten Sauerstoffaufnahme beider Verbindungen liegt es nahe, ihnen eine biologische Rolle bei der Sauerstoffatmung der Pflanze zuzuschreiben.

Von chemischen Arbeiten über die verwandten Blutfarbstoffe seien folgende hervorgehoben:

O. v. Fürth[4]) berichtete über die Einwirkung von (Brom)-Phenylhydrazin auf Hämin. J. Merunowicz und J. Zaleski[5]) reduzierten Meso- und Hämatoporphyrin mit Zink und Salzsäure und fanden, daß aus den entfärbten Lösungen die Farbstoffe durch Luft partiell wieder regeneriert werden.

Zur Charakterisierung des aus Blutfarbstoffen als letztes Reduktionsprodukt entstehenden Hämopyrrols versuchten L. Marchlewski und St. Mostowski[6]) die Darstellung von Azoderivaten. Es verhält sich bei der Einwirkung von Diazobenzol wie ein Gemisch und reagiert nur partiell unter Bildung von Disazoderivaten.

Den Farbstoff des antiken, aus Meeresschnecken dargestellten Purpurs konnte R. Friedlaender[7]) aus den Purpurdrüsen von Murex brandaris in kristallisiertem Zustande isolieren. Die Eigenschaften der in einigermaßen größerer Menge sehr mühsam zu beschaffenden Verbindung lassen auf eine Zugehörigkeit zu der Gruppe der sogenannten indigoiden Farbstoffe schließen.

E. G. Hill und A. Pr. Sirkar[8]) isolierten aus den Blüten von Nyctanthes arbortristis einen roten Farbstoff Nyctanthin, $C_{20}H_{27}O_7$, der sich in Alkalien löst und ein Monoacetylderivat liefert.

---

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 355, 216. — [2]) Ber. d. deutsch. botan. Ztg. 25, 137. — [3]) R. Willstätter, l. c. — [4]) Liebigs Ann. d. Chem. 351, 1. — [5]) Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau 1906, S. 729. — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 51, 464; 54, 151. — [7]) Monatsh. f. Chem. 28, 991. — [8]) Journ. Chem. Soc. 91, 1501.

Teer- und Farbenchemie II.

Von

P. Friedlaender.

Patente.

Roh- und Zwischenprodukte.

Schon im letzten Bericht[1]) konnte auf die erfolgreichen Versuche des Konsortiums für elektrochemische Industrie in Nürnberg hingewiesen werden, die Chlorderivate des Acetylens für die Farbenfabrikation und andere organische Industriezweige nutzbar zu machen. Die Arbeiten in dieser Richtung sind inzwischen auch von anderer Seite energisch fortgesetzt worden und haben bemerkenswerte Resultate ergeben.

Die Vereinigung von Chlor und Acetylen zu dem am leichtesten zugänglichen Tetrachloräthan, $Cl_2CH—CHCl_2$, wird zweckmäßig bei Gegenwart von Katalysatoren (Antimonchlorid) vorgenommen, kann aber auch durch Belichtung erfolgen (J. H. Lidholm), wobei leicht eintretende Explosionen durch Regulierung der Stärke der (künstlichen) Lichtquelle, oder auch durch die Gegenwart anorganischer Verdünnungsmittel[2]), wie Sand, vermieden werden sollen. Der Verwendung der Verbindung als Lösungs- bzw. Extraktionsmittel steht einigermaßen die Neigung entgegen, mit Wasser Salzsäure zu entwickeln. [Ein neutral bleibendes Präparat erhält man durch Zusatz von etwas (salzsäurebindendem) Terpentinöl[3])]. Frei von diesem Übelstande ist das Dichloräthylen, $ClCH=CHCl$, das sich nach den Angaben des Konsortiums für elektrochemische Industrie leicht und glatt durch Einwirkung von Zink(staub) und Wasser auf Tetrachloräthan gewinnen läßt und sich durch sein Lösungsvermögen, seine Indifferenz gegen Wasser und wässerige

---

[1]) Dieses Jahrb. XVI, S. 477 (1906). — [2]) Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Franz. Pat. 378713 vom 11. Juni 1907. — [3]) Salzbergwerk Neu-Staßfurt, D. R.-P. 185374 vom 19. August 1905.

Alkalien, seinen niedrigen Siedepunkt und seine geringe Feuergefährlichkeit als Extraktionsmittel sehr brauchbar erweisen dürfte.

Durch Einwirkung wässeriger Alkalien entsteht aus Tetrachloräthan Trichloräthylen, das beim Behandeln mit möglichst wasserfreien alkoholischen Alkalien glatt in Dichlorvinyläther, $C_2HCl_2(OC_2H_5)$, übergeht. Diese Verbindung ist wegen ihrer Überführbarkeit in Monochloressigsäure von erheblichem Interesse, letztere entsteht daraus durch mehrstündiges Kochen mit etwa der gleichen Menge Wasser unter Verseifung des zunächst gebildeten Monochloressigsäureäthylesters, den man erhält, wenn man die berechnete Menge Wasser (1 Mol.) unter Rühren in siedenden Dichlorvinyläther einlaufen läßt[1]). Ob sich auf diesem Wege gegenwärtig bereits Chloressigsäure vorteilhaft wird darstellen lassen, muß allerdings dahingestellt bleiben; jedenfalls bleibt die Möglichkeit dieser Synthese angesichts der dauernd steigenden Essigsäurepreise sehr beachtenswert. Hinsichtlich der Verwendung der Reaktion zur Darstellung von Phenylglycin vgl. den Abschnitt über Indigo.

Nicht minder beachtenswert für die Zukunft ist die Beobachtung der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]), daß Ameisensäure in Dampfform mit Wasserstoff (Wassergas) über gewisse Kontaktsubstanzen (Blei bei 300°) geleitet, zu Formaldehyd reduziert wird.

Nach M. Goldschmidt[3]) entsteht Paraformaldehyd neben Ameisensäuremethylester beim Erhitzen von Zinnformiat oder beim Überleiten von Ameisensäuredämpfen über Zinnoxyde.

Bei der technischen Darstellung dieser jetzt in der Industrie durchaus eingebürgerten Säure hat man neuerdings den Druckverhältnissen größere Berücksichtigung geschenkt, die, wie schon aus theoretischen Gründen zu erwarten, die Reaktionsgeschwindigkeit außerordentlich stark beeinflussen[4]).

Für die Gewinnung des viel gebrauchten Dimethylsulfats aus Methylalkohol und Chlorsulfonsäure bzw. Schwefelsäureanhydrid empfiehlt die Société anon. des produits chimiques de Fontaines[5]) den Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff zur Milderung der heftigen Reaktion.

Im Hinblick auf die bequeme Synthese der Ameisensäure aus Kohlenoxyd würden diese Methoden eine weitere Emanzipation von der Holzdestillation ermöglichen.

---

[1]) G. Imbert und Konsortium für elektrochemische Industrie, Franz. Pat. 375 167, 375 168 vom 1. März 1907. — [2]) D. R.-P. 185 932 vom 14. Dezember 1905. — [3]) D. R.-P. 183 856 vom 7. Juli 1906. — [4]) Vgl. D. R.-P. 179 515 vom 15. April 1905. Elektrochemische Werke Bitterfeld, Über die Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten: D. R.-P. 182 691 vom 23. April 1904; 182 776 vom 22. Dezember 1903; Nitritfabrik Köpenick. — [5]) D. R.-P. 193 830 vom 18. März 1906.

Die Zahl der wichtigeren aromatischen Zwischenprodukte der Farbenindustrie ist schon seit längerer Zeit stabil geblieben, und neu dargestellte Verbindungen sind meist nur für ganz spezielle Verwendungen in Vorschlag gebracht worden, auf die hier deshalb nur ganz kurz hingewiesen sei.

Bei der Nitrierung aromatischer Substanzen mit überschüssiger Salpetersäure bei Gegenwart von Quecksilbernitrat entstehen nach den Beobachtungen von R. Wolffenstein und O. Böters[1]) gleichzeitig Nitrooxyderivate, häufig in recht erheblicher Menge, so aus Benzol: o-Nitrophenol bzw. Pikrinsäure, aus Benzoësäure, Nitrooxybenzoësäure usw.

Die Reaktionsfähigkeit des o,p-ständigen Chlors in Dinitrochlorverbindungen ist schon in verschiedenen Fällen technisch (zur Darstellung von Diphenylaminderivaten usw.) fruktifiziert worden. Ganz ähnlich verhalten sich nach F. Ullmann[2]) die Sulfotoluolester von o-Nitrophenolen (die sich leicht durch Erwärmen derselben mit Toluolsulfochlorid und Pyridin erhalten lassen). Bei der Einwirkung von primären aromatischen Basen entstehen daraus die entsprechenden Nitrodiphenylaminderivate, mit aliphatischen Aminen Alphylaminonitrobenzole usw. Da die betreffenden Nitrophenole sehr viel leichter zugänglich sind als die Chlornitroverbindungen, lassen sich so zahlreiche neue Substanzen dieser Kategorie bequem darstellen.

Die Arylierung aromatischer Basen mit nicht nitriertem Halogenbenzol gelingt weit schwieriger und meist nur unter Zusatz von Naturkupfer. Ein besserer Katalysator, der z. B. die Darstellung von Diphenylamin aus Anilin und Brombenzol ermöglicht, ist nach J. Goldberg[3]) Kupferjodür. p-Nitro- bzw. p-Aminodiphenylaminsulfosäuren, die durch Kondensation von Chlornitrobenzolsulfosäuren mit aromatischen Aminen leicht zugänglich sind, lassen sich nach Fr. Ullmann[4]) mit Mineralsäuren schon bei 100° leicht und glatt entsulfurieren.

Für die Ausführung elektrolytischer Reduktionen von Nitroverbindungen liegen verschiedene kleine, aber technisch nicht unwichtige Modifikationen vor. So ist es nach Fr. Darmstaedter[5]) vorteilhaft, bei der Reduktion von Nitrobenzol usw. zu Hydrazobenzol der wässerigen alkalischen Suspension wasserunlösliche Lösungsmittel, wie Benzol, zuzusetzen, die das Ansetzen der festen Reduktionsprodukte an Kathode und Diaphragma verhindern.

---

[1]) D. R.-P. 194883 vom 4. August 1906. — [2]) D. R.-P. 194951 vom 7. März 1906. — [3]) D. R.-P. 185663 vom 22. April 1906; 187870 vom 8. März 1906. — [4]) D. R.-P. 193448 vom 17. Juli 1906; 193351 vom 9. September 1906. — [5]) D. R.-P. 181116 vom 15. März 1903; 196979 vom 17. Februar 1906.



Die gleichzeitige (häufig nicht unbeträchtliche) Reduktion von einigen Nitroverbindungen zu Amino-, statt zu den gewünschten Hydrazoverbindungen (in alkalischer Flüssigkeit) kann vermieden werden, wenn man Azoxyverbindungen[1]) reduziert. Letztere bilden sich aus Nitroverbindungen durch Einwirkung von Hydrazobenzol, z. B.:

$$2\,C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup NO_2\\ \diagdown COOH\end{smallmatrix} + 3\,C_6H_5{-}NH{-}NH{-}C_6H_5$$

$$\rightarrow C_6H_4\begin{smallmatrix}-\\ \diagdown COOH\end{smallmatrix}\!\!-\overset{O}{\overbrace{N{-}N}}-\!\!\begin{smallmatrix}-\\ HOOC\diagup\end{smallmatrix}C_6H_4 + 3\,(C_6H_5)_2N_2.$$

Das Verfahren, dessen zwei Phasen auch zusammengezogen werden können, scheint einer sehr allgemeinen Anwendung auf zahlreiche Nitroderivate fähig zu sein. Nitrosobenzol läßt sich nach O. Dieffenbach[2]) in nicht unerheblicher Menge durch elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol in Natriumsulfatlösung ohne Diaphragma erhalten. Es entsteht vermutlich sekundär durch Anodenoxydation von Phenylhydroxylamin.

Durch Reduktion von Dinitroacetanilid (toluidid) mit Essigsäure und Eisen, gelingt es nach Beobachtungen der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[3]), die sonst leicht eintretende Anhydrisierung zu vermeiden. Das entstehende Acetamino-m-phenylendiamin soll an Stelle von m-Phenylendiamin in der Azofarbenfabrikation Vorzüge bieten.

Einen Extraktionsapparat zur Trennung von α-Naphtylamin von den Eisenoxydoxydulmassen der Reduktionsmasse beschrieb die Chemische Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer[4]). Dieselbe[5]) will die Abscheidung von Phenolen und Naphtolen aus der Ätznatronschmelze der Sulfosäuren mit der Bildung von Ameisensäure kombinieren, indem sie bei etwa 170° unter Druck (13 bis 14 Atm.) Kohlenoxyd einleitet.

Die Darstellung einer Anzahl neuer Nitro- und Aminophenolderivate ergibt sich aus nachstehenden Formeln:

$$HO_3S{-}C_6H_3(OH)(NH_2) + COCl_2 \rightarrow HO_3S{-}C_6H_3\begin{smallmatrix}O\\ NH\end{smallmatrix}\!\!>CO \rightarrow HO_3S{-}C_6H_2(NO_2)(OH)(NH_2)\ ^{5)}$$

[1]) O. Dieffenbach, D. R.-P. 197714 vom 12. August 1905. — [2]) D. R.-P. 192519 vom 5. November 1905. — [3]) D. R.-P. 183843 vom 3. Oktbr. 1902. — [4]) D. R.-P. 184497 vom 8. Dezember 1905. — [5]) D. R.-P. 192881 vom 22. Juli 1906. Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D. R.-P. 188378 vom 27. November 1905; 197807 vom 15. Mai 1906.

Sämtliche Verbindungen sind für die Darstellung von Azofarbstoffen bestimmt.

Für die bisher sehr unbequeme Gewinnung von o-Oxyaldehyden, speziell von Salicylaldehyd ist eine Beobachtung von H. Weil[5]) von großem Interesse. Danach läßt sich salicylsaures Natron bei Gegenwart von Borsäure durch Natriumamalgam zu Salicylaldehyd reduzieren, der zweckmäßig durch zugesetztes p-Toluidin in sein unlösliches Benzylidenderivat übergeführt wird.

Auf das Verfahren von A. Reissert[6]), o-Nitrotoluol über die Quecksilberderivate zu o-Nitrobenzaldehyd zu oxydieren, wurde bereits hingewiesen[7]).

Die Ausbeute an neuen Naphtalinderivaten ist eine außerordentlich geringe. Die interessante Bildung von Aminonaphtolen usw. bei der Einwirkung von Natriumamid auf Naphtole usw. wurde bereits früher besprochen. Die technisch leider kaum verwertbaren Methoden wurden ihrem Entdecker Fr. Sachs patentiert[8]).

---

[1]) L. Cassella u. Co., D. R.-P. 197 496 vom 22. März 1907. — [2]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., D. R.-P. 194 935 vom 4. November 1906. — [3]) L. Cassella u. Co., D. R.-P. 191 549 vom 9. November 1906. — [4]) Dieselben, D. R.-P. 195 226 vom 27. Januar 1906. — [5]) D. R.-P. 196 239 vom 9. Dezember 1906. — [6]) D. R.-P. 182 217 vom 1. Dezember 1905; 182 218 vom 13. Februar 1906; 186 881 vom 16. Februar 1906. — [7]) Dieses Jahrb. XVII, S. 428 (1907). — [8]) Ibid. XVI, S. 427 (1906); D. R.-P. 173 522 vom 8. Dezember 1904; 181 333 vom 24. August 1905.

Bei der Einwirkung von Toluolsulfochlorid auf o-Aminonaphtolsulfosäuren wird zunächst die Hydroxylgruppe esterifiziert unter Bildung einer leicht diazotierbaren Aminosäure (I)[1]), die über die (gegenwärtig nicht mehr vorhandenen) Schwierigkeiten der direkten Diazotierung der o-Aminonaphtolsulfosäuren hinweghelfen soll. Die Imidazolsäure (II) mit externer Aminogruppe entsteht durch Kondensation von m-Nitrobenzaldehyd mit 1,2-Diamino-5-naphtol-7-sulfosäure und nachherige Reduktion:

NH_2, OH, SO_3H → I: NH_2, $OSO_2C_7H_7$, SO_3H

II: $N{=}C$, NH, NH_2, HO_3S, OH

Durch Sulfurieren kann sie in eine leichter lösliche Disulfosäure übergeführt werden[2]).

Azofarbstoffe.

Dem Referat über die einzelnen Gruppen von neuen Azofarbstoffen, die nachstehend wieder auf Grund ihrer Verwendung in der Färberei in sauerfärbende Wollazofarbstoffe, in nachchromierbare und in Baumwolle direkt färbende eingeteilt sind, seien Beobachtungen von allgemeinem Interesse vorausgeschickt.

M. Lange[3]) konstatierte die auffallende Erscheinung, daß sich in den Azoderivaten der R-Säure (I) die Sulfogruppe 3 schon durch Erwärmen mit Cyankalium gegen Cyan austauschen läßt. Die entstehenden Farbstoffe (II) zeigen bei etwas dunklerer (blauer) Nuance ein großes Kristallisationsvermögen. Die aus ihnen durch Verseifung der Cyangruppe erhältlichen Azocarbonsäuren (III) sind dagegen gelbstichiger:

---

[1]) Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, D. R.-P. 193 099. — [2]) Dieselbe, D. R.-P. 193 350 vom 3. November 1904; 186 883 vom 25. November 1905. — [3]) D. R.-P. 189 935 vom 20. März 1906; 191 838 vom 20. März 1906.

$N_2 . X$, OH, I, HO_3S, SO_3H → $N_2 . X$, OH, II, HO_3S, CN → $N_2 . X$, OH, III, HO_3S, COOH

J. Rohner[1]) fand, daß die (beständige) Diazoniumverbindung des 2,5-Dichloranilins die des p-Nitranilins an Kombinationsvermögen noch erheblich übertrifft. Sie vereinigt sich leicht mit Diäthyl-o-toluidin zu einem gut kristallisierenden roten Farbstoff, dessen Reduktion die Darstellung des sonst schwer zugänglichen Diäthyl-p-toluylendiamins gestattet.

Die für die Wollfärberei bestimmten neu dargestellten neuen Azokombinationen seien auf der folgenden Seite tabellarisch wiedergegeben.

Hieran schließen sich sauerfärbende Disazofarbstoffe aus p-Acet-p-phenylendiamin + 1,8-Aminonaphtolsulfosäure ← Monamin mit nachheriger Verseifung der Acetylgruppe[2]), die für Wolldruck empfohlen werden.

Die neu vorgeschlagenen nachchromierbaren Azofarbstoffe sind durchgängig Derivate von o-Aminophenolen und -Naphtolen und schließen sich in ihrer Darstellung und ihren Eigenschaften eng an die schon früher referierten einfacheren an, denen sie schon aus pekuniären Gründen nachstehen dürften. Von o-Aminophenolen als erste Komponente wären hier zu nennen: 4,6-Diacetyldiamino-2-aminophenol[3]), das mit Naphtalinderivaten blaue bis violettschwarze Nuancen gibt; Chlor- und Nitro-o-aminophenole in Kombination mit 2,8-Dioxynaphtalin-6-sulfosäure G liefert nachchromiert blau- bis grünschwarz. In den Kombinationen der Pikraminsäure[4]) läßt sich nachträglich noch eine Nitrogruppe mit Schwefelcalcium reduzieren, wodurch Nuancenverschiebungen nach Braun (schwarz) eintreten. Gelbbraune Töne erhält man bei Verwendung von m-Diaminen als zweite Komponenten. L. Cassella u. Co.[5]) finden hierfür die m-Diaminophenoläthersulfosäuren (I) sehr geeignet, die durch Einwirkung

---

[1]) D. R.-P. 193 211 vom 11. Februar 1906. — [2]) Kalle u. Co., D. R.-P. 193 293 vom 21. Mai 1903. — [3]) L. Cassella u. Co., D. R.-P. 191 862 vom 13. November 1906. — [4]) Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, D. R.-P. 189 304 vom 4. August 1906. — [5]) D. R.-P. 187 150 vom 18. Sept. 1906.

Diazoverbindung von	Kombiniert mit	Nuance
Homologe und Substitutionsprodukte der Anilin-o-sulfosäure[1]) (p-Toluidin-m-sulfosäure, p-Chlor- und Dichloranilin-o-sulfosäure)	(Sulfo)phenylpyrazoloncarbonsäure	gelb
Thioanilindisulfosäure[2])	2 Mol. Phenol, o, m-Kresol ev. mit nachträglichem Alkylieren	„
p, p-Diaminophenolätherdisulfosäure[3])	2 Mol. β-Naphtol	rot
m-Dichlorbenzidin[4])	2 Mol. β-Naphtoldisulfosäure R	„
Nitroacet-p-phenylendiamin[5])	1, 8 (1, 5)-Naphtylendiamin-3, 6 (3, 7)-disulfosäure	blauschwarz
p-Amino-m-chlordimethylanilin[6])	1, 8-Dioxynaphtalin-3, 6-disulfosäure	blau
α-Naphtylaminsulfosäuren[7]), p-Aminodiphenylamin- und p-Phenylendiaminsulfosäuren	1, 7-Aminonaphtol u. dessen Alkylderivate	dunkel bordeaux bis violett-, blau- und tiefschwarz
α (β)-Naphtylamin[8])	1, 7-Aminonaphtol-4-sulfosäure	rötlichviolett- bis blaustichig-schwarz

von Phenol- und Naphtolsulfosäuren auf Dinitrochlorbenzol und nachherige Reduktion bequem zugänglich sind.

Die Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy[9]) erhielten eine etwas kompliziertere o-Oxydiazoverbindung in der Weise, daß sie die Kombination Sulfanilsäure + o-Nitrophenol (II) mit Ammoniak in das o-Nitro-aminoderivat (III) überführten und letzteres diazotierten; beim Behandeln mit Bicarbonat wird die Nitrogruppe durch OH ersetzt (IV):

---

[1]) Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, D. R.-P. 193 141, 193 142 vom 18. Mai 1906. — [2]) Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, D. R.-P. 192 890, 192 891 vom 21. u. 25. November 1906; 193 413 vom 25. Januar 1907. — [3]) Dieselbe, D. R.-P. 192 404 vom 25. November 1906. — [4]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., D. R.-P. 196 989 vom 11. April 1907. — [5]) Dieselben, D. R.-P. 186 988 vom 24. Februar 1905. — [6]) Dieselben, D. R.-P. 197 035 vom 17. April 1907. — [7]) Dieselben, D. R.-P. 197 034 vom 23. Februar 1907; 198 137 vom 10. März 1907. — [8]) Dieselben, D. R.-P. 198 138 vom 8. Juni 1907. — [9]) D. R.-P. 197 036 vom 22. Mai 1907.

I	II		III		IV
NH_2 (oben), NH_2, O, $C_6H_4 . SO_3H$	OH, NO_2, N_2, $C_6H_4SO_3H$	→	NH_2, NO_2, N_2, $C_6H_4 . SO_3H$	→	O, N_2, N_2, $C_6H_4 . SO_3H$

Die Darstellung der Farbstoffe aus o-Aminonaphtolsulfosäuren, deren Diazotierung anfänglich die Hauptschwierigkeit bildete[1]), ist zu einem gewissen Abschluß gekommen. (Über die Diazotierung bei Gegenwart von Zinksalzen vgl. noch Kalle u. Co.[2]). Nur die einfachsten Verfahren dürften hier noch zulässig sein und Umwege, wie sie die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation[3]) durch Verwendung der an der OH-Gruppe sulfoarylierten o-Aminonaphtolsulfosäuren einschlägt, schon aus pekuniären Gründen ausgeschlossen sein.

Als neues Ausgangsmaterial für derartige nachchromierbare Farbstoffe wurde von der Gesellschaft für chemische Industrie[4]) die 4-Nitro-2-aminonaphtol-7-sulfosäure vorgeschlagen, die man durch partielle Reduktion von Naphtolgelb S erhalten kann:

HO_3S, OH, NO_2, NO_2 → HO_3S, OH, NH_2, NO_2

Unter den direkt ziehenden Baumwolldisazofarbstoffen rühmen die Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer u. Co.[5]) den blauroten Kombinationen: Benzidin (Tolidin, Dianisidin) + je 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R und γ-Aminonaphtolsulfosäure gewisse Vorzüge vor den blaustichigen Benzopurpurinen in bezug auf Licht- und Säureechtheit nach. Die blauen Baumwollfarbstoffe aus Dianisidin 2-Phenylamino-5-naphtol-7-sulfosäure und α-Naphtol-3,6-disulfosäure bzw. 1,8-Dioxynaphtalinsulfosäuren wurden der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron[6]) patentiert. Blaue sekundäre Diazofarbstoffe aus 1,8-Aminonaphtolsulfosäuren + Kresidin (p-Xylidin, α-Naphtylamin) + 2,5-Aminonaphtolsulfosäuren

[1]) Dieses Jahrb. XVI, S. 485 (1906). — [2]) D. R.-P. 195 228 vom 29. November 1904; 195 322 vom 19. Januar 1905. — [3]) D. R.-P. 196 923 vom 16. Juli 1905. — [4]) D. R.-P. 189 513 vom 3. September 1905. — [5]) D. R.-P. 190 694 vom 6. Juni 1906; 196 888 vom 30. Juni 1906. — [6]) D. R.-P. 196 924 vom 20. Oktober 1906.

bzw. deren N-Alkyl- und Arylderivaten beschrieben die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[1]).

Repräsentanten der Rosanthrengruppe, Azofarbstoffe aus 2,5-Aminonaphtol-7-sulfoderivaten mit externer Aminogruppe, werden seit einiger Zeit sowohl von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. wie von L. Cassella u. Co. in den Handel gebracht. Die letztere Firma[2]) beschrieb einige rote Kombinationen der Verbindung (I), die sich an früher referierte anlehnen:

SO_3H — HO — N — N— — CH— — N — NH_2 — NH_2 (I)

Nach Analogie des Tanninorange bildet sich aus p-Aminobenzyldimethylamin und Phenylmethylpyrazolon[3]) ein basischer Farbstoff, der, wie zu erwarten, eine wesentlich gelbstichigere Nuance (und größere Affinität zur Faser) besitzt als das ältere Analogon. Neue Azofarbstoffe, die für Lackfarben bestimmt sind, liegen nur mehr spärlich vor — wohl ein Zeichen für die Überzeugung, daß sich die ziemlich hohen Anforderungen, die hier gestellt werden, auf diesem Gebiete nur sehr partiell erfüllen lassen. Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[4]) empfehlen für diese Zwecke die Kombination Anthranilsäure + β-Naphtol (blaurot), die Badische Anilin- und Sodafabrik[5]) den roten Farbstoff aus Aminoazobenzol(toluol) und α-Naphtol-4-sulfosäure.

E. Blumer[6]) will waschechte unlösliche Azofarbstoffe auf der Faser erzeugen, indem er dieselbe mit der alkalischen Lösung des Kondensationsproduktes aus Phenol und Formaldehyd imprägniert und mit Diazoverbindungen entwickelt.

N. Sulzberger[7]) beschrieb in fettlösenden Lösungsmitteln lösliche Azofarbstoffe, die einen Fettsäurerest enthalten. Man gewinnt sie durch Nitrieren und Reduktion von Stearinsäure usw.-aniliden und Diazotierung der p-Aminostearinsäureanilide.

Alles in allem zeigt sich auf dem Gebiete der Azofarbstoffe diesmal ein fast vollständiges Fehlen prinzipiell neuer Ideen oder

---

[1]) D. R.-P. 198102 vom 11. Dezember 1906. — [2]) D. R.-P. 187874 vom 4. Juli 1905; 191024 vom 16. März 1904. — [3]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., D. R.-P. 187149 vom 6. Juli 1906. — [4]) D. R.-P. 189023 vom 30. November 1905. — [5]) D. R.-P. 198103 vom 12. Juli 1906. — [6]) D. R.-P. 186933 vom 26. Mai 1905. — [7]) D. R.-P. 188909 vom 25. April 1906; 193451 vom 14. Oktober 1906.

Beobachtungen, ein Erschöpfungssymptom, das in anderem Kapitel, so in den beiden folgenden, noch drastischer auch in der außerordentlich kleinen Zahl neuer Patente zutage tritt.

Triphenylmethanfarbstoffe.

Folgende Kombinationen sind hier zu verzeichnen: ein Kondensationsprodukt aus Benzaldehyd-o-sulfosäure[1]) und Salicylsäure (I), das auf Chrombeizen ein Violettblau von guter Licht- und Walkechtheit färbt; ein alkalibeständiges Säuregrün aus p-Toluolsulfosalicylaldehyd[2]) und Äthylsulfobenzylanilin (II); alkaliechte Säuregrünfarbstoffe, die erhalten werden, wenn man Nitro- oder Dinitrochlorbenzolsulfosäure mit Metanilsäure kondensiert, die entstehende Diphenylaminsulfosäure mit Tetramethyldiaminobenzhydrol kondensiert[3]) und oxydiert (III). Hierher scheint das sogenannte Agalmagrün zu gehören. Reduziert man das Dinitroprodukt (III) zur Diaminoverbindung, so erhält man damit bei der Kombination mit Diazoverbindungen gelbe bis braune Farbstoffe (IV[4]), die beim Nachchromieren echte gelbgrüne bis blaue Töne liefern.

Die nachstehenden Formeln drücken der Einfachheit wegen die Zusammensetzung der betreffenden Leukoverbindungen aus:

I
SO_3H
CH
HOOC COOH
HO OH

II
$OSO_2C_7H_7$
CH
H_5C_2 N N C_2H_5
$HO_3SH_4C_6H_2C$ $CH_2C_6H_4SO_3H$

[1]) Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy, D. R.-P. 189938 vom 29. September 1906. — [2]) Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, D. R.-P. 185547 vom 12. April 1906. — [3]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. 186989 vom 12. August 1906; 189939 vom 28. Oktober 1906. — [4]) Dieselbe, D. R.-P. 189936 vom 28. Dezember 1906.

SO_3H — III — O_2N, NO_2 — NH — SO_3H — CH — $(H_3C)_2N$, $N(CH_3)_2$

SO_3H, N=N—X — IV — H_2N, NH_2 — NH — SO_3H — CH — $(H_3C)_2N$, $N(CH_3)_2$

Chinolin- und Akridinfarbstoffe.

Die ganze Ausbeute besteht hier in einem Zusatzpatent zu D. R.-P. 172118[1]), nach welchem blaue Sensibilisierungsfarbstoffe der Cyaninreihe (Pinacyanole[2]) statt mit Formaldehyd mittels Glyoxylsäure hergestellt werden können.

Chinonimidfarbstoffe.

Eine Anzahl von indophenolartigen Verbindungen und Leukoindophenolen, für die von den bisherigen etwas abweichende Darstellungsverfahren angegeben wurden, bilden das Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Schwefelfarbstoffen. Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation[3]) erhielt dieselben durch Eintragen von Chinondiiminen bzw. Chinoniminen in die salzsaure Lösung von Phenolen oder Aminen, die Chemischen Fabriken vorm. Weilerter Meer[4]) durch Zusammenreiben von Chinonchloriminen bzw. Chinondichlordiiminen mit α-Naphtol, α-Naphtylamin, Diphenylamin usw. unter Zusatz von Kochsalz.

Eine Reihe von Patenten der Farbwerke vorm. L. Durand Huguénin & Co. behandeln Umwandlungsprodukte von Gallocyaninfarbstoffen, denen sich anscheinend immer noch neue Seiten abgewinnen lassen. Bei der Einwirkung primärer aromatischer Amine auf Gallocyanine findet bekanntlich eine Addition des Anilinrestes an den Chinonkomplex statt, unter Bildung von Anilidoleukogallocyaninen; man vermeidet die Reduktion, wenn man der

---

1) Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D. R.-P. 189942 vom 15. Dezember 1906. — 2) Vgl. dieses Jahrb. XVI, S. 491 (1906). — 3) D. R.-P. 184601, 184651 vom 13. August 1905. — 4) D. R.-P. 189212 vom 28. Juni 1906.

Reaktionsmasse Nitrokohlenwasserstoffe (Nitro-, Trinitronaphtalin, Nitrobenzol) zusetzt[1]). Bei Einwirkung von **Diaminen**[2]) (m-Phenylendiamin, p-Aminodimethylanilin) entstehen dabei grünstichigere Produkte, die sich von den Anilido-usw.-Derivaten durch größere Löslichkeit unterscheiden. Bei der Reduktion gehen diese Anilidoverbindungen in sehr viel leichter lösliche Leukokörper[3]) über, die vielleicht nicht mehr den Aminrest enthalten; wenigstens ließ sich konstatieren, daß die **Anilidogallocyanine**[4]) bei der Reduktion den Anilinrest verlieren, an dessen Stelle dann unter Bildung sehr viel löslicherer und grünstichiger färbender Produkte anscheinend eine Hydroxylgruppe tritt.

Vielleicht sind ähnliche Vorgänge auch beim Gallocyanin selbst anzunehmen (Ersatz von COOH durch OH). Wie die **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.** fanden, geht Gallocyaninbase beim Erhitzen mit wässerigem Natriumacetat, Soda usw. allmählich in eine sodaunlösliche Farbbase über, deren salzsaures Salz wesentlich leichter löslich ist als Gallocyanin[5]). Das entsprechende Leukoderivat erhält man direkt bei längerer Einwirkung alkalischer Reduktionsmittel auf Gallocyanin[6]).

Da die Verwendbarkeit der Gallocyaninfarbstoffe, namentlich für Druckzwecke, sehr stark von ihrer Löslichkeit abhängt, sind diese Beobachtungen von praktischem Interesse.

Über den blauen Oxazinfarbstoff[7]) aus Diamino-β-Naphtol vgl. S. 454.

Die Darstellung des Thioninfarbstoffs aus Gallussäure und Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure wurde von den **Farbwerken vorm. L. Durand Huguénin u. Co.**[8]) verbessert durch Abschluß von Luft während der Reaktion, wodurch das **Leukogallothionin** kristallisiert und in guter Ausbeute erhalten wird.

Blaue Sulfosäuren von Azinfarbstoffen[9]), die vermutlich den Anilidophenylisorosindulinen[10]) analog konstituiert sind:

HO_3S — (SO_3H) — C_6H_5HN — NH — C_6H_5 + $HO.N$ — $NH.COCH_3$ — N — SO_3H

[1]) D. R.-P. 192529 vom 20. November 1906. — [2]) D. R.-P. 189940 vom 26. September 1906. — [3]) D. R.-P. 189941 vom 26. September 1906. — [4]) D. R.-P. 198181 vom 19. Mai 1907. — [5]) D. R.-P. 192971 vom 1. September 1906. — [6]) D. R.-P. vom 6. Mai 1906; 197883 vom 31. Januar 1907. — [7]) Kalle u. Co., D. R.-P. 195901 vom 30. November 1906. — [8]) D. R.-P. 189479 vom 10. Juli 1906. — [9]) D. R.-P. 185986 vom 15. November 1905; 184661 vom 2. März 1903. — [10]) Vgl. dieses Jahrb. XVI, S. 492 (1906).

erhielten L. Cassella u. Co.[1]) bei der Kondensation von Diphenyl-1,3-naphtylendiaminsulfosäuren mit p′-Nitroso-p-acetaminodiphenylaminsulfosäure.

Gleichfalls blaue Sulfosäuren, die sich von einem Phenyläthylbenzylsafranin ableiten, lassen sich nach der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation[2]) in der Weise erhalten, daß man Äthylsulfobenzylanilin zunächst mit p-Acetylamino-p′-aminodiphenylaminsulfosäuren zu einem Indamin und letzteres mit Anilin, p-Toluidin usw. zu einem Safranin zusammenoxydiert:

Die Farbstoffe lassen sich in der Nuance etwas variieren durch Verarbeitung einiger Substitutionsprodukte der zweiten (und dritten) Komponente.

Die bei der Oxydation von Methylenblau in saurer Lösung entstehenden rotstichigeren Farbstoffe[3]) wurden bereits früher[4]) besprochen.

---

[1]) D. R.-P. 185986 vom 15. November 1904; 184661 vom 2. März 1906. — [2]) D. R.-P. 186597 vom 24. März 1906; 186598 vom 3. April 1906; 193472 vom 17. November 1906. — [3]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R.-P. 184445 vom 18. März 1906. — [4]) Dieses Jahrb. XVI, S. 454 (1906).

Anthrachinonfarbstoffe.

Die Ära der einfacheren Substitutionsprodukte des Anthrachinons, die ihrerseits größtenteils das Ausgangsmaterial für die Darstellung der sauren Farbstoffe vom Typus des Alizarinsaphirols usw. bildeten, scheint nach der energischen Durcharbeitung dieses Gebietes in den letzten Jahren nahezu abgeschlossen. Wenigstens sind hier nur wenige neue Patente anzumerken.

Für die Darstellung von Anthrarufin und Chrysazin benutzen die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in bekannter Weise die 1,5- und 1,8-Anthrachinondisulfosäuren als Ausgangsmaterial, die beim Erhitzen mit Erdalkalien unter Druck bei 160° zunächst in 1,5- und 1,8-Oxyanthrachinonsulfosäuren[1]) oder auch durch Erhitzen mit Soda (statt mit Kalk) auf höhere Temperaturen direkt in die Dioxyderivate[2]) übergeführt werden können. In analoger Weise (zweckmäßig unter Zusatz von etwas Salpeter) erhielten R. Wedekind u. Co.[3]) aus den α, β-Anthrachinondisulfosäuren 1,6- und 1,7-Dioxynaphtanthrachinon.

Bei der Oxydationsnatronschmelze der Anthrachinon-β-monosulfosäure tritt bekanntlich ein weiteres Hydroxyl in die α-Stellung unter Bildung von Alizarin (das sich auch durch oxydierendes Schmelzen von Anthrachinon[4]), wenn auch in praktisch ungenügender Ausbeute erhalten läßt). Dementsprechend geht Anthraflavinsäure in Flavopurpurin[5]) über, während Anthrarufin und Chrysazin 1,2,5- bzw. 1,2,8-Trioxyanthrachinon liefern[6]). Durch Chlorieren von Alizarin in wässeriger Suspension mit $KClO_3$ und Salzsäure erhielten R. Wedekind u. Co.[7]) 3-Chloralizarin, aus Flavopurpurin ein analoges Monochlorderivat, aus Anthraflavinsäure eine Dichloranthraflavinsäure:

CO / CO → CO, OH, OH / CO → CO, OH, OH / CO, Cl.

[1]) D. R.-P. 197607 vom 10. Februar 1904. — [2]) D. R.-P. 197649 vom 11. Februar 1904. — [3]) D. R.-P. 195874 vom 23. Juli 1903. — [4]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. 186526 vom 28. Februar 1904. — [5]) R. Wedekind u. Co., D. R.-P. 194955 vom 27. Oktober 1906. — [6]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D. R.-P. 195028 vom 9. Januar 1906; 196980 vom 29. Juni 1906. — [7]) D. R.-P. 189937 vom 15. November 1903; 187685 vom 15. November 1903.

Beim Bromieren von Anthrarufin oder Anthrarufindisulfosäure treten nach den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[1]) zwei Bromatome in die p-Stellung zur Hydroxylgruppe. Bei Anwesenheit von etwas Kupfer als Katalysator läßt sich Brom schon von wässerigem Ammoniak in der Kälte gegen NH_2 austauschen[2]) unter Bildung von Alizarinsaphirol. [Die Umwandlung desselben in die Monosulfosäure erfolgt leicht durch Erhitzen mit Schwefelsäure (63° B) unter Zusatz von wenig Reduktionsmittel[3]) wie $ZnCl_2$ u. a.]:

In analoger Weise läßt sich im Dibromanthrarufin mittels Kupfer als Katalysator das Brom z. B. gegen Äthylamin austauschen[4]); das entstehende Produkt liefert beim Sulfieren alkyliertes Alizarinsaphirol.

Die Einwirkung von Formaldehyd auf Anthrachinonderivate ist schon wiederholt in Patenten beschrieben worden. Besonders klar erscheint nach den Angaben der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[5]) der Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Formaldehyd auf alkalische Lösungen von Anthrachryson. Der hierbei entstehende Körper ist wohl als Alkohol von der

---

[1]) D. R.-P. 197 082 vom 8. März 1907. — [2]) D. R.-P. 195 139 vom 5. März 1907. — [3]) D. R.-P. 190 476 vom 5. September 1906. — [4]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D. R.-P. 185 546 vom 1. April 1906. — [5]) D. R.-P. 184 768, 184 807, 184 808 vom 26. Mai 1906; 188 189, 188 596, 188 597 vom 19. August 1906.

Formel (I) aufzufassen, da er sich mit Ammoniak und aliphatischen Aminen zu Verbindungen vom Typus (II), mit Dimethylanilin dagegen zu Tetramethyldiaminodibenzyltetraoxyanthrachinon (III) kondensieren läßt:

OH
HO CO $CH_2C_6H_4N(CH_3)_2$ HO CO OH CH_2OH
III ← I
$(CH_3)_2NC_6H_4.H_2C$ CO OH HOH_2C CO OH
OH OH

OH (NR$_2$)
CO CH_2NH_2
→ II
H_2NH_2C CO OH
(R$_2$N) OH

Die Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Hexa- und Pentaoxyanthrachinon und Alizarinbordeaux beschrieb die Badische Anilin- und Sodafabrik[1]).

Farbstoffe der älteren Kategorien sind diesmal kaum zu verzeichnen[2]). Die Mehrzahl gehört vielmehr zu den hochmolekularen Kondensationsprodukten von Anthrachinonderivaten, die in erster Linie als Küpenfarbstoffe verwendet werden sollen und als deren erste Repräsentanten das Indanthren und Flavanthren auftraten.

Farbstoffe des letzteren Typus sind aber unter den vorliegenden Patenten auch schon kaum noch vertreten. Für die bereits bekannte Überführung von α-Aminoanthrachinon in Indanthren fand die Badische Anilin- und Sodafabrik[3]) eine neue Methode in dem Erhitzen mit wässerigen Mineralsäuren oder mit gewissen Metallsalzen auf 220—260° unter Druck. Auch die Synthese derartiger Azine aus 1-Halogen-β-Aminoanthrachinonen konnte von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[4]) durch Verwendung von fein verteiltem Kupfer verbessert werden. Durch Nitrieren von Indanthren in Nitrobenzol erhielt dieselbe Firma[5]) einen grünen Küpenfarbstoff.

Eine größere Zahl interessanter neuer Küpenfarbstoffe ist vielmehr auf Verbindungen von ganz anderer Zusammensetzung zurückzuführen.

---

[1]) D. R.-P. 192484 vom 3. November 1906. — [2]) Vgl. die Darstellung saurer Farbstoffe in D. R.-P. 188605, 191731 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, die sich an frühere anschließen. — [3]) D. R.-P. 186636 vom 11. Juli 1906; 186637 vom 25. August 1906. — [4]) D. R.-P. 193121 vom 31. Oktober 1906. — [5]) D. R.-P. 198024 vom 19. April 1907.

Durch verschiedene saure, kondensierend wirkende Reduktionsmittel läßt sich nach den Beobachtungen von R. Scholl[1]) α-Dianthrachinonyl (I) in ein sauerstoffärmeres Produkt vermutlich von der Formel (II) überführen:

Hydrosulfit gibt eine grüne Küpe, aus der Baumwolle zunächst mit grüner Farbe angefärbt wird, die aber beim Waschen in ein sehr echtes Gelb übergeht.

Einen orangeroten Küpenfarbstoff, dessen violettgefärbte Küpe auf Baumwolle zunächst ein Violett erzeugt, das durch Oxydation in Orangerot übergeht, erhielt die Badische Anilin- und Sodafabrik[2]), indem sie 2-Chloranthrachinon mit α-Aminomethylanthrachinon durch Kupferchlorür zu 2-Methyl-1,2'-dianthrachinonylamin (I) vereinigte und letzteres mit Ätzkali unter Zusatz von Bleioxyd zu II verschmolz.

Die Vorgänge werden durch folgende Formeln ausgedrückt:

Interessante Kondensationsprodukte von noch nicht aufgeklärter Konstitution erhält man nach derselben Firma[3]) durch Erhitzen von Acetyl-α-aminoanthrachinonen mit oder ohne Lösungsmittel eventuell nach vorheriger Behandlung mit Kondensationsmitteln,

[1]) D. R.-P. 190 799 vom 7. Februar 1906; 197 933 vom 30. August 1906; 195 076 vom 7. Februar 1906. — [2]) D. R.-P. 192 436 vom 28. Oktober 1906. — [3]) D. R.-P. 191 111 vom 3. Juni 1906; 192 970 vom 6. November 1906; 198 048 vom 27. März 1907.

wie $AlCl_3$, $FeCl_3$, $POCl_3$ u. a. Baumwolle färbt sich aus ihren gelbbraunen Küpen zuerst trübbraun an, erhält aber bei der Oxydation eine echte *orangegelbe* Nuance.

Einen Anhalt für die Ermittelung der hier anzunehmenden Vorgänge bieten vielleicht die Beobachtungen der *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.*[1]) an den Acetylderivaten von *α-Methylaminoanthrachinonen* (I); dieselben gehen beim Kochen mit verdünnter Natronlauge unter Wasserabspaltung überraschend leicht in Verbindungen über, die vermutlich als *Pyridone* (II) aufzufassen sind; diese Reaktion läßt sich auf kompliziertere Derivate ausdehnen, wie beispielsweise (III). In ähnlicher Weise scheint auch bei der Einwirkung von *Aceton* auf *α*-Aminoanthrachinone eine Pyridinbildung einzutreten (IV):

Diese Verbindungen sind, je nach den substituierenden Gruppen, teils als solche bereits gefärbt, teils lassen sie sich in verschiedener Weise in Farbstoffe überführen.

Weniger durchsichtig ist die Bildung *brauner* bis *olivgrüner* Küpenfarbstoffe[2]) beim Erhitzen von Amino- und Diaminoanthrachinonen mit 90 proz. Schwefelsäure und Kupferpulver (auf etwa 90°) oder von *gelbbraunen* bis *olivgrünen*[3]) beim Erhitzen von Anthracen mit der dreifachen Menge Schwefel auf 250—300°. Ähnliche Nuancen erhält man auch mit dem Einwirkungsprodukt

[1]) D. R.-P. 192201 vom 23. März 1906; 194253 vom 13. November 1906; 185548 vom 26. Juni 1906. — [2]) *Badische Anilin- und Sodafabrik*, D. R.-P. 190656 vom 16. Oktober 1906. — [3]) *Dieselbe*, D. R.-P. vom 23. März 1906.

von 66° Schwefelsäure (bei 90—110°) auf Anthranol[1]) oder α-Aminoanthranol.

Auch die höher molekularen Di- und Trianthrachinonylamine sind als solche für die Küpenfärberei geeignet. Im Anschluß an frühere Versuche[2]) beschrieb die Badische Anilin- und Sodafabrik rote verküpbare Produkte, die durch Erhitzen von 1,5-Diaminoanthrachinon mit 2 Mol. β-Chloranthrachinon oder von 2,6-Dichloranthrachinon mit 2 Mol. α-Aminoanthrachinon (I)[3]) mit etwas Kupferchlorür und Natriumacetat erhalten werden können:

Behandelt man das Dianthrachinonylamin (II) (aus α-Aminoanthrachinon und β-Chloranthrachinon) in Nitrobenzol mit Salpetersäure, so resultiert ein Dinitroderivat, das bei energischer Einwirkung von Schwefelnatrium einen blauen Küpenfarbstoff liefert, der auch durch Behandeln der entsprechenden Diaminoverbindung mit Eisessig und rauchender Schwefelsäure entsteht[4]). Vermutlich liegt in ihm ein o-Aminoindanthren vor, dessen Bildung bei einseitiger Dinitrierung des α-Anthrachinonkerns leicht verständlich ist. Die Reaktion ist einer weiteren Ausdehnung auf analoge Derivate zugänglich.

Wertvolle violettblaue bis grünblaue und grüne Küpenfarbstoffe von großer Echtheit lassen sich endlich durch Verschmelzen der zahlreichen Verbindungen (mit Ätznatron) erzielen, die durch Kondensation verschiedener Oxy- und Aminoanthrachinone und deren Reduktionsprodukte mit Glycerin und Schwefelsäure entstehen und auf die Muttersubstanzen Benzanthron (I) und Benzanthronchinolin (II) zurückgeführt werden können[5]). Diese fruchtbare Reaktion wurde von der Badischen Anilin- und

[1]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., D. R.-P. 194197 vom 13. Dezember 1906. — [2]) Dieses Jahrb. XVI, S. 499 (1906). — [3]) D. R.-P. 184905 vom 19. April 1906, 197554 vom 30. Januar 1907. — [4]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. 186465 vom 18. Mai 1906; 198025 vom 23. Juni 1907. — [5]) Vgl. dieses Jahrb. XV, S. 470 (1905); ibid. XVI, S. 500 (1906).

Sodafabrik[1]) weiter ausgearbeitet, auf zahlreiche weitere Anthrachinonderivate ausgedehnt und das Farbstoffgebiet durch Darstellung von Halogensubstitutionsderivaten erweitert. Wegen der Details muß an dieser Stelle auf die betreffenden Patente verwiesen werden. Es sei hier nur bemerkt, daß auch das Naphtanthrachinon (III) in den Kreis dieser Versuche gezogen wurde, das aus Naphthoylbenzoësäure durch Wasserabspaltung erhältlich ist. Man erhält dieselbe nach den Angaben von G. Heller[2]), wenn man Aluminiumchlorid auf Phthalsäureanhydrid und Naphtalin bei Gegenwart von Benzol einwirken läßt. Aus Phenanthren, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid gewannen die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[3]) die Phenanthrylbenzoylcarbonsäure und daraus das Phenanthroanthrachinon (IV?), das gleichfalls als Ausgangsmaterial für hochmolekulare Farbstoffe dieser Kategorie bestimmt ist:

Zu den Anthrachinonderivaten gehören schließlich noch die von H. Decker beschriebenen Cöroxonium und Cörthioniumverbindungen, die den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[4]) patentiert wurden.

Über die Verbindungen (I), die aus α-Phenoxylanthrachinonen erhältlich sind und als Ausgangsmaterial für Farbstoffsynthesen benutzt werden sollen, wurde bereits früher[5]) referiert. Ein zum Unterschied von Cöruleïn rein grün auf Beizen ziehendes Dimethylaminodioxycöroxon (II) erhielten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[6]) durch Kondensation von Diäthylamino-m-oxybenzoylbenzoësäure mit Oxyhydrochinon:

---

[1]) D. R.-P. 187495 vom 21. August 1904; 188193 vom 15. April 1905; 185221 vom 29. Juni 1904; 185223 vom 18. Dezember 1904; 194252 vom 23. August 1906; 185222 vom 12. Oktober 1904; 193959 vom 14. August 1906. — [2]) D. R.-P. 193961 vom 19. September 1906. — [3]) D. R.-P. 194328 vom 28. Oktober 1908. — [4]) D. R.-P. 186882 vom 23. Februar 1906. — [5]) Dieses Jahrb. XVI, S. 461 (1906). — [6]) D. R-P. 196752 vom 3. Februar 1907.

I: O . Ac, C, CO — II: O, OH, O, C, CO, $N(C_2H_5)_2$

Indigo.

Schon im letzten Bericht[1]) konnte ein prinzipiell neues Verfahren zur Darstellung des wichtigsten Ausgangsproduktes für die Indigofabrikation angedeutet werden, über welches jetzt nähere Angaben vorliegen. Wie schon angegeben (S. 471), läßt sich Dichlorvinyläther durch Alkalien in Chloressigester überführen; bei der Einwirkung auf Anilin, das zweckmäßig im Überschuß angewendet wird, entsteht nach G. Imbert[2]) direkt Phenylglycinester neben etwas Phenylglycinanilid. Ob dies Verfahren schon jetzt pekuniäre Vorzüge vor dem Chloressigsäureverfahren bietet, muß dahingestellt bleiben. Bei steigenden Essigsäurepreisen käme es auch auf eine Konkurrenz mit dem Formaldehydblausäureprozeß an.

Die Darstellung von Phenylglycinester aus Anilin, Chloressigester, Wasser und Kreide wurde G. Imbert und dem Konsortium für elektrochemische Industrie[3]) patentiert.

Hinsichtlich der Kondensation von Phenylglycin zu Indoxyl scheinen keine technischen Vorzüge gegenüber dem Natriumamidverfahren erzielt worden zu sein. Zwei Modifikationen in der Verwendung von Natrium von L. Lilienfeld[4]) dürften kaum einen Fortschritt bedingen. Neu ist die vorgeschlagene Verwendung von Anilinnatrium[5]), das sich bei Erwärmen von Anilin mit Natrium unter 180° ganz gut darstellen ließe. Die Überführung von Phenylglycylchlorid, $C_6H_5—NHCH_2COCl$, in Indoxyl mittels Aluminiumchlorid wurde schon früher versucht. Nach den Angaben der Badischen Anilin- und Sodafabrik[6]) gelingt die Ringschließung besser beim Erhitzen von Acetylphenylglycin mit Aluminiumchlorid (ohne Lösungsmittel) auf 220°.

---

[1]) Dieses Jahrb. XVI, S. 501 (1906). — [2]) Franz. Pat. 379830 vom 6. Juni 1907. — [3]) D. R.-P. 194884 vom 13. Januar 1907. — [4]) D. R.-P. 189021 vom 30. Mai 1903, vom 19. April 1904. — [5]) H. Belart, Franz. Pat. 369907 vom 24. Januar 1907. — [6]) D. R.-P. 188436 vom 6. Mai 1906.

Die technisch wichtigste, auch chemisch bemerkenswerte Neuerung auf dem Indigogebiet verdankt die Färberei der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Seit den ersten Beobachtungen von A. Rathjen über die direkte Bromierbarkeit von Indigblau sind von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning und der Badischen Anilin- und Sodafabrik zahlreiche Patente zur Darstellung von Bromindigo auf diesem Wege genommen worden. Aber obwohl ganz richtig erkannt wurde, daß es hauptsächlich auf Bromierung bei möglichstem Ausschluß von Wasser ankommt, scheinen Bromierungsversuche in wasserfreien Lösungsmitteln bei höherer Temperatur nicht versucht worden zu sein. In der Tat scheint aber die Bromierung unter diesen Bedingungen wesentlich anders zu verlaufen. Während man in Eisessig höchstens zu einem rotstichigen Dibromindigblau gelangt (Indigo R R von Höchst), gelingt in Nitrobenzol bei etwa 220° leicht die Darstellung von Tri- und Tetrabromindigo. Aber auch die zunächst entstehenden Mono- und Diderivate unterscheiden sich von Indigo R R (durch ihre blaue Nuance, leichtere Verküpbarkeit und anderes), so daß hier vielleicht isomere Derivate (vermutlich o-) gebildet werden. In dem neuen Tetrabromindigo (I) liegt wohl ein o-p-Derivat (I) vor; unterwirft man mm-Dibromindigo derselben Bromierung, so entsteht Hexabromindigo (II):

Br, CO, CO, Br; I; C=C; NH, NH; Br, Br
Br, CO, CO, Br; II; C=C; Br, NH, NH, Br; Br, Br

Nach der gleichen Methode läßt sich Indigo auch chlorieren oder successive in Chlorbromderivate überführen [1]). Sie ist ferner anwendbar auf das als Küpenfarbstoff an sich unbrauchbare Indirubin [2]), das beim Bromieren schöne violette bis heliotropfarbene Nuancen liefert. Dagegen muß man zur Gewinnung eines bromierten β-Naphtindigos [3]) (Wichelhaus) von bromiertem Naphtisatin ausgehen und erhält daraus einen brauchbaren grünen Küpenfarbstoff.

Durch die Einführung von Brom nach dieser Methode scheint durchgängig eine Vertiefung der Nuance, eine Erhöhung der Farbstärke und vor allem eine größere Widerstandsfähigkeit der Fär-

[1]) Gesellschaft für chemische Industrie D. R.-P. 193438 vom 27. Januar 1907, 195085 vom 26. März 1907, 195291 vom 12. April 1907, 193971 vom 12. April 1907. — [2]) Dieselbe, D. R.-P. 192682 vom 26. Februar 1907. — [3]) D. R.-P. 193970 vom 12. April 1907.

bungen gegen Chlor erzielt zu werden, und verschiedene der auf diesem Wege erhältlichen Küpenfarbstoffe, Cibablau (Dianthren 2B), Cibaviolett, haben sich in der Praxis gut eingeführt.

Um Indigblau in eine fein verteilte, leicht verküpbare Form zu bringen, will die Badische Anilin- und Sodafabrik[1]) die Oxydation einer wässerigen Indoxylschmelze mittels eines Zerstäubers vornehmen. Dieselbe Firma gewinnt ein haltbares Indigweißalkalipräparat[2]) durch Eindampfen alkalischer Indigweißlösungen im Vakuum unter Zusatz von Sulfitcelluloseablauge.

Einige Verfahren von vorläufig nur theoretischem Interesse, die in dies Kapitel hineingehören, wurden bereits an anderer Stelle besprochen, so die Darstellung von Isatin und Homologen aus Oxanilid von R. Bauer[3]), von Anthroxansäure[4]) und Isatin aus o-Nitromandelsäure, von Anthranil[5]) aus Dimercuronitrotoluol bzw. o-Nitrotoluol.

Im Anschluß an die Chemie des Indigblaus seien an dieser Stelle auch die Arbeiten besprochen, die auf die Darstellung des Thioindigos und analoger Farbstoffe, sowie der dazu erforderlichen Ausgangsmaterialien Bezug haben. Fast alle größeren Farbenfabriken haben sich hieran beteiligt, ohne jedoch bis jetzt die Firma Kalle u. Co. aus ihrer führenden Stellung verdrängen zu können.

Die Synthese des Thioindigo wird auch gegenwärtig noch in den drei bereits skizzierten Phasen vollzogen:

I: COOH, SH → II: COOH, CH_2COOH, S → III: C(OH), OH, S

→ CO, CO, C=C, S, S

Für die Beschaffung des Ausgangsproduktes, der Thiosalicylsäure (I), stehen verschiedene Wege zur Verfügung. Durch Zersetzung einer Lösung von diazotierter Anthranilsäure[6]) mit

[1]) D. R.-P. 194136 vom 5. April 1907. — [2]) D. R.-P. 197391 vom 17. Februar 1907. — [3]) D. R.-P. 193633 vom 21. Februar 1907. — [4]) D. R.-P. 191855 vom 11. Juli 1906, 195812 vom 15. Juli 1906, 184693 vom 21. März 1906, 189841 vom 17. Juli 1906. — [5]) D. R.-P. 194364 vom 28. November 1906, 194811 vom 11. Dezember 1906, Kalle u. Co. — [6]) Kalle u. Co., D. R.-P. 181658 vom 1. November 1905.

kalter Natriumpolysulfidlösung erhält man glatt eine Säure, die im wesentlichen wohl aus dem Disulfid der Thiosalicylsäure besteht das sich leicht zu letzterer reduzieren läßt.

Ein anderes Verfahren geht von der o-Chlorbenzoësäure[1]) aus, die ihr Chlor beim Erhitzen mit Natriumsulfhydrat bzw. Schwefelalkalien auf 250°, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Kupfer (Salzen), gegen —SH bzw. S austauscht.

Die Umsetzung der Thiosalicylsäure mit Chloressigsäure in alkalischer Lösung zu Phenylthioglykol-o-carbonsäure (II) erfolgt leicht und glatt[2]).

Eine direkte Überführung von Anthranilsäure in Phenylthioglykol-o-carbonsäure wird ermöglicht durch das Verhalten der o-Diazobenzoësäure gegen Thioglykolsäure[3]). Beide vereinigen sich in neutraler Lösung zu einem Diazothioglykolat, das beim Erhitzen Stickstoff verliert, wobei $S.CH_2COOH$ an die Stelle von Stickstoff tritt:

$$C_6H_4 <^{COOH}_{N_2-SCH_2COOH} \longrightarrow C_6H_4 <^{COOH}_{S-CH_2COOH}$$

Die Ringschließung unter Abspaltung von Wasser und Bildung von Oxythionaphten (III) (bzw. Oxythionaphtencarbonsäure) erfolgt bei der Phenylthioglykol-o-carbonsäure wesentlich leichter als bei der entsprechenden Phenylglycin-o-carbonsäure. Sie vollzieht sich beim bloßen Erhitzen der Säure auf höhere Temperatur[4]), mit oder ohne Lösungsmittel, ferner bei Einwirkung verschiedener wasserentziehender Mittel wie Essigsäureanhydrid und andere, sehr leicht auch beim Erhitzen der Salze mit Ätzalkalien[5]), wobei die Bildung von Oxythionaphtencarbonsäure schon bei Temperaturen von wenig über 100° beginnt.

Eine etwas abweichende Darstellung der gleichen Verbindung beruht auf folgender Reihe von Umsetzungen:

Anilin wird durch Erhitzen mit Schwefel in o-Anilindisulfid übergeführt und dieses nach der Reduktion zu o-Aminophenylmercaptan mit Chloressigsäure zu dem Anhydrid der o-Aminophenylthioglykolsäure umgesetzt. Nach der Aufspaltung des Anhydrids durch Natronlauge wird die Aminogruppe diazotiert und durch Cyan ersetzt. Die glatt entstehende o-Cyanphenylthioglykolsäure geht schon beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge (unter intermediärer Bildung des Säureamids) in Aminothionaphtencarbonsäure über, die ihrerseits beim Erwärmen mit

---

[1]) L. Cassella u. Co., D. R.-P. 189200 vom 29. Juni 1906, vom 26. Juli 1906. — [2]) Kalle u. Co., D. R.-P. 181658 vom 1. November 1905. — [3]) Derselbe, D. R.-P. 194040 vom 1. Juli 1905; P. Friedlaender und A. Chwala, Monatsh. f. Chemie 28, 247. — [4]) Kalle u. Co., D. R.-P. 188702 vom 29. Juli 1905. — [5]) Derselbe, D. R.-P. 192075 vom 9. Mai 1905, 196016 vom 19. Oktober 1905.

verdünnten Mineralsäuren Ammoniak abspaltet und Oxythionaphten liefert [1]):

Vom o-Anilindisulfid angefangen, bei dessen Darstellung aus Anilin stets eine gewisse Menge der isomeren p-Verbindung auftritt, verlaufen sämtliche Umsetzungen im Sinne obiger Formeln fast quantitativ.

Nicht in demselben Maße ist dies der Fall bei einigen von anderer Seite beobachteten Bildungsweisen von Oxythionaphten.

Wie die Badische Anilin- und Sodafabrik [2]) fand, läßt sich bei der Phenylthioglykolsäure eine Ringschließung herbeiführen, wenn man sie mit Phosphorchloriden in ihr Säurechlorid umwandelt und letzteres mit Aluminiumchlorid behandelt:

Dieselbe Verbindung bildet sich nach den Beobachtungen der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning bei Einwirkung verschiedener alkalischer Kondensationsmittel auf Methylthiosalicylsäure, welche nicht nur durch Methylieren von Thiosalicylsäure, sondern auch bei der Umsetzung von Dithiosalicylsäure und Rhodanbenzoësäure erhalten werden kann [3]). Durch Kondensation von Thiosalicylsäure mit Formaldehyd [4]) oder Chloral entstehen

[1]) Kalle u. Co., D. R.-P. 184496 vom 11. März 1906, 190291 vom 29. März 1906, 190674 vom 14. März 1906; vgl. P. Friedlaender und V. Laske, Liebigs Ann. 351, 412. — [2]) D. R.-P. 197162 vom 13. Mai 1906. — [3]) D. R.-P. 193800 vom 5. Dezember 1906; 197520 vom 10. Januar 1907. — [4]) Badische Anilin- und Sodafabrik, Franz. Pat. 367709 vom 25. Juni 1906; D. R.-P. 190477 vom 17. Juli 1906.

ebenfalls Produkte, die beim Erhitzen mit Alkalien, wie sich aus der Farbstoffbildung bei der Oxydation ergibt, (kleine Mengen von) Oxythionaphten(derivaten) liefern.

Die letzte Phase der Thioindigodarstellung, die Umwandlung des Oxythionaphtens in Farbstoff, vollzieht sich bei der Einwirkung sehr verschiedenartiger anorganischer wie organischer Oxydationsmittel. Unter letzteren seien hier aromatische Nitroverbindungen hervorgehoben, weil es mit Hilfe derselben gelingt, zwei Phasen zu einer zusammenzuziehen und, allerdings auf Kosten der Ausbeute, Phenylthioglykolcarbonsäure durch Kochen mit Nitrobenzol direkt in Thioindigo überzuführen [1]). Hierbei wirkt die Temperatur der siedenden Lösung zunächst kondensierend, was auch daraus hervorgeht, daß sich bei Zusatz von Isatin Thioindigoscharlach [2]) bildet, der seine Entstehung der Vereinigung des intermediär gebildeten Oxythionaphtens mit Isatin verdankt.

Prinzipiell verschieden verläuft die Kondensation von Oxythionaphten mit Isatinchlorid oder α-Isatinanilid [3]), welche gleichfalls ev. mit der Umwandlung von Phenylthioglykolcarbonsäure in Oxythionaphten in eine Operation zusammengezogen werden kann [4]). Hierbei entsteht ein blauvioletter Farbstoff, der seiner Konstitution nach zwischen Indigo und Thioindigo in der Mitte steht:

$$C_6H_4{<}^{C(OH)}_{S}{>}CH + ClC{<}^{CO}_{N}{>}C_6H_4 \rightarrow C_6H_4{<}^{CO}_{S}{>}C{=}C{<}^{CO}_{NH}{>}C_6H_4$$

Diese Reaktion ist sehr ausdehnungsfähig, indem Isatinchlorid bzw. Isatinanilid usw. einerseits, Oxythionaphten andererseits auf eine große Zahl ähnlicher Verbindungen zur Einwirkung gebracht werden kann. Von den dabei entstehenden indigoartigen Küpenfarbstoffen sind vorläufig nur wenige in den bis jetzt erteilten Patenten beschrieben, so blauschwarze Küpenfarbstoffe aus Halogenderivaten des α-Naphtols und α-Naphtochinons und Oxythionaphten [5]) und ein roter Farbstoff aus Anthranol und Isatinchlorid [6]).

---

[1]) Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, D. R.-P. 187586 vom 5. November 1905. — [2]) Dieselbe, Engl. Pat. 10405 vom 3. Mai 1906; vgl. dieses Jahrb. XVI, S. 503 (1906). — [3]) Kalle u. Co., D. R.-P. 193150 vom 21. Dezember 1906. — [4]) Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, D. R.-P. 190292 vom 10. Mai 1905; 190293 vom 17. Juli 1906. — [5]) Kalle u. Co., D. R.-P. 197037 vom 17. Januar 1907. — [6]) Derselbe, D. R.-P. 193272 vom 3. Januar 1907.

Die vorstehend skizzierten Darstellungsmethoden lassen sich ferner auf die Substitutionsprodukte der Ausgangsmaterialien und analoge Verbindungen ausdehnen, wodurch Farbstoffe von abweichender Nuance erhalten werden.

Aus der der Anthranilsäure entsprechenden 1,2-Naphtylamincarbonsäure resultiert ein rotbraunes Produkt (I), aus der 1,8-Naphtylamincarbonsäure dagegen ein blaues[1] (II):

Halogen, Methoxy- usw. Anthranilsäuren liefern die entsprechend substituierten Thioindigofarbstoffe, die in ihrer Nuance je nach der Stellung der substituierenden Gruppen auffallend stark differieren. Bei Farbstoffen, die neben einem Thionaphten- noch einen Isatinkomplex enthalten, läßt sich letzterer bisweilen auch direkt chlorieren und bromieren. So wurde aus dem Kondensationsprodukt von Oxythionaphten und Isatin beim Bromieren in siedendem Nitrobenzol (vgl. S. 493) ein gelbstichig rotes Bromderivat erhalten[2], beim Chlorieren mit Antimonpentachlorid ein braun färbendes Produkt[3]. Der Farbstoff aus Oxythionaphten und α-Isatinanilid liefert blauere Bromderivate[4]. Auch der Farbstoff, der sich nach Analogie der Isatinkondensation des Oxythionaphtens, mittels Acenaphtenchinon erhalten läßt, wird in Nitrobenzol bromiert[5]:

und liefert dann gelbstichigere Färbungen.

---

[1]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D. R.-P. 198050 vom 31. Januar 1907. — [2]) Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, D. R.-P. 191097 vom 18. Oktober 1906. — [3]) Dieselbe, D. R.-P. 198051 vom 26. März 1907. — [4]) Dieselbe, D. R.-P. 191098 vom 18. Oktober 1906. — [5]) Baseler chemische Fabrik, D. R.-P. 196349 vom 27. April 1907.

Wie aus einer großen Zahl noch nicht erledigter Patentanmeldungen hervorgeht, ist dies neue Kapitel der Indigochemie technisch und chemisch mit den vorstehend referierten Patenten noch lange nicht erschöpft.

Über Azoderivate des Oxythionaphtens vgl. die Mitteilungen der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[1]).

Schwefelfarbstoffe.

Sowohl in der Zahl wie in dem technischen Wert der Patente dieser Gruppe ist ein weiterer Rückgang selbst gegenüber der schon recht dürftigen Ausbeute des letzten Jahres zu konstatieren. Nicht etwa weil hier schon alle färberischen Wünsche erfüllt wären. Es macht vielmehr den Eindruck, als wenn die Herstellung gewisser Nuancen, namentlich gelber und roter, mit den wünschenswerten Echtheitseigenschaften und zugleich in einer Preislage, wie sie sich hier speziell leider eingebürgert hat, sich kaum wird erreichen lassen. Die bereits vorhandenen Schwefelfarbstoffe anderer Nuancen (schwarz und blau) befriedigen aber nach beiden Richtungen, und es ist wahrscheinlich, daß sie zum dauernden Bestande der Färberei gehören und nicht ersetzt werden.

Für den Überblick der neu dargestellten Farbstoffe möge wieder eine kurze Zusammenstellung der Ausgangsmaterialien genügen.

Olivgelbe Schwefelfarbstoffe wurden von L. Cassella u. Co.[2]) durch Erhitzen von p-Phenylendiamin + m-Toluylendiamin mit Schwefel und Behandeln des so erhaltenen unlöslichen Produktes mit Schwefelalkalien dargestellt.

Braune Schwefelfarbstoffe erhielt die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation[3]) aus 2,4-Dinitro-2'-oxydiphenyl(phenyltolyl)amin, Polysulfiden und Kupfer.

Bronzefarbige bis schwarzbraune aus Naphtalin- bzw. Naphtylamin- und Aminonaphtolsulfosäure[4]).

Ein schwarzer Schwefelfarbstoff bildet sich nach G. E. Junius[5]) durch partielle Reduktion von Nitroso-o-kresol mit Schwefelnatrium und Erhitzen des Zwischenproduktes mit Schwefel(alkalien).

Blaue Farbstoffe resultieren nach der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation[6]) aus Indophenolen auch beim Kochen mit Schwefelalkalien in alkoholischer Lösung, ferner aus Toluolsulfoderivaten von Oxyaminodiphenylaminen[7]), z. B. $OH.C_6H_4$—NH

[1]) D. R.-P. 193724 vom 31. Oktober 1906. — [2]) D. R.-P. 196753 vom 18. Januar 1907; 198026 vom 8. Februar 1907. — [3]) D. R.-P. 194188, 194189 vom 7. Februar 1907. — [4]) D. R.-P. 190695 vom 12. August 1906; 198049 vom 17. April 1907. — [5]) D. R.-P. 197165 vom 8. November 1905. — [6]) D. R.-P. 181987 vom 9. November 1901. — [7]) D. R.-P. 192530 vom 4. Oktober 1906; 197083 vom 27. März 1907.

$—C_6H_4NHSO_2C_7H_7$, wenn man aus den in üblicher Weise erhaltenen Farbstoffen Toluolsulfosäure mit Schwefelsäure abspaltet.

Grüne Schwefelfarbstoffe dagegen werden nach den Angaben der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron[1]) erhalten, wenn die analogen Toluolsulfoderivate der Indophenole aus p-Aminophenolen mit Toluolsulfo-α-Naphtylamin mit Polysulfiden bei Gegenwart von Kupfer erhitzt werden, wobei der Toluolrest erhalten bleiben soll. Endlich wurde von L. Cassella u. Co.[2]) ein

Violetter Schwefelfarbstoff aus dem Indophenol aus p-Aminophenol + p-Xylenol beschrieben.

Eine Abweichung von dem üblichen Schema der Darstellung ist bei einem von der Gesellschaft für chemische Industrie[3]) beschriebenen Verfahren zu konstatieren. Dieselbe führt Sulfophtalsäure über das Sulfochlorid in Thiophtalsäure über und kondensiert letztere mit Chinaldinen. Der aus β-Naphtochinaldin entstehende kann als das Merkaptanderivat eines Chinophtalonfarbstoffs:

aufgefaßt werden, das Baumwolle rein gelb anfärbt und auf der Faser in ein waschechtes Disulfid übergeht.

Ob der blaue aus α-Naphtylamin-4, 6, 8-trisulfosäure[4]) beim Erhitzen mit Schwefel und Alkalien entstehende Farbstoff als Schwefelfarbstoff oder nicht vielmehr als Naphtazarinderivat aufzufassen ist, muß dahingestellt bleiben.

---

[1]) D. R.-P. 187823 vom 17. November 1905. — [2]) D. R.-P. 191863 vom 30. Januar 1902. — [3]) D. R.-P. 189943 vom 25. Dezember 1906. — [4]) Kalle u. Co., D. R.-P. 194094 vom 31. Januar 1907.

Chemische Technologie der Spinnfasern.

Von

P. Friedlaender.

Das abgelaufene Jahr, das für die Textilindustrie geschäftlich seit langer Zeit als eines der besten bezeichnet werden kann, war auch frei von erheblichen persönlichen Verlusten, über die hier zu berichten wäre. Auch die literarische Rundschau gestaltet sich kurz. Die bemerkenswerteste Erscheinung ist ein vornehm ausgestattetes Werk in drei Bänden: „Die Theerfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning auf dem Gebiete der Färberei von Baumwolle und anderen vegetabilischen Fasern“, das jedoch weit mehr bringt, als der Titel besagt (so Angaben über Bleicherei, Mercerisation, Maschinelles, Tabellen der gebräuchlichen Chemikalienlösungen u. a. m.). Gegenüber Publikationen analogen Charakters, wie sie von anderen Farbenfabriken bereits früher veranstaltet wurden, ist sowohl nach Inhalt wie Ausstattung ein bemerkenswerter Fortschritt zu konstatieren.

Die Materiallehre für die Textilindustrie, enthaltend die Rohstoffe sowie die Herstellung und Untersuchung der Gespinste, von Joseph Spennrath[1]), erschien in zweiter Auflage.

In erster Linie für den Unterricht an technischen Fachschulen bestimmt ist die Technologie der Appretur von Dr. A. Ganswindt[2]).

Das Technologische Lexikon der Textilindustrie und verwandter Gebiete von H. Harras[3]) vermittelt in dankenswerter Weise die Bekanntschaft mit den englischen Fachausdrücken. The Textiles Fibries, their physical, mikroskopical and chemical properties, von S. M. Mathews, erschien in zweiter wesentlich vermehrter Auflage. (New York 1907.)

---

[1]) 1907, Verlag von M. Krayn, Berlin W. — [2]) 1907, A. Hartlebens Verlag. — [3]) Verlag der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., Elberfeld.

Spinnfasern.

Wolle. Zur Entscheidung der Frage, in welcher Form Schwefel in der rohen Wollfaser gebunden vorkommt, hat P. N. Raikow[1]) einen Versuch mitgeteilt, aus dem man den Schluß ziehen müßte, daß ein Teil des Schwefels mit Sauerstoff verbunden ist, da sich beim Stehenlassen der Faser mit konzentrierter Phosphorsäure schweflige Säure entwickelt. Dies auffallende Resultat bedarf aber wohl noch der Bestätigung, da es E. Grandmougin[2]) nicht gelang, die Beobachtung zu wiederholen.

Für die Unterscheidung harter und weicher Kammgarne benutzt C. Möhlau[3]) das verschieden leichte Anfärben mit einer sehr verdünnten Lösung von Bayerischblau (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation).

Seide. Die starke Erhöhung der Rohseidenpreise hat bei der natürlichen Steigerung der Arbeitslöhne usw. und der gleichbleibenden Neigung des Publikums für unwahrscheinlich billige Seidenstoffe, wie zu erwarten, die schwachen Versuche, die Seidenbeschwerung einigermaßen einzuschränken, völlig illusorisch gemacht, und diese für alle Beteiligten eigentlich gleich verhängnisvolle Methode ist daher wieder von aktuellem Interesse. In Frage kommt fast nur (abgesehen von Schwerschwarz) das Zinnchlorid-Natriumphosphat-Wasserglasverfahren[4]), da kein anderes in gleichem Maße sowohl die Erhöhung des Gewichtes wie die Volumvermehrung des Fadens bedingt. Auf die nachteiligen Folgen dieser Beschwerung wurde schon wiederholt hingewiesen, auch auf die anscheinend recht günstigen Resultate, die durch eine Imprägnierung mit Rhodansalzen erzielt werden[5]). Eine ähnliche Wirkung, die sich auch auf die Verhütung der so gefürchteten, nachträglich auftretenden Flecke erstreckt, haben auch Thioharnstoff und Hydrochinonsulfosäure. Über das inzwischen patentierte Verfahren (D. R.-P. 163622) machte G. Gianoli[6]) weitere Mitteilungen. Zum Veredeln hochbeschwerter Seide empfiehlt L. Heller[7]) einen Zusatz (10 bis 20 Proz.) eines Malzpräparates (Diastafor).

Über die Volumveränderungen, die die Seidenfaser bei verschiedenen Beschwerungsverfahren erleidet, liegen sehr ausführliche Angaben von E. Ristenpart[8]) und F. Heermann[9]) vor, auf deren Einzelheiten hier verwiesen werden muß. Mit der sehr

[1]) Chem.-Ztg. 1905, S. 900; 1907, S. 539. — [2]) Ibid. 1907, S. 174. — [3]) Zeitschr. f. Farbenind. 6, 218. — [4]) Ein Beschwerungsverfahren mit Zinksulfat + Chlorzinn wurde von E. Barillot, Franz. Pat. 372279 vom 19. März 1907 beschrieben. — [5]) Dieses Jahrb. XV, S. 509 (1905); XVI, S. 509 (1906). — [6]) Färber-Ztg. 1907, S. 257. — [7]) Ibid. 1907, S. 145. — [8]) Ibid. 1907, S. 273. — [9]) Ibid. 1907, S. 114.

starken Dickezunahme geht eine nicht sehr beträchtliche Verkürzung Hand in Hand, beide jedoch nicht durchwegs proportional der Höhe der Beschwerung.

Methoden zur analytischen Bestimmung des letzteren Faktors sind schon früher in größerer Zahl vorgeschlagen. Man kann sie einteilen in solche, bei welchen die Beschwerung möglichst quantitativ abgezogen wird (z. B. mit Flußsäure) und die möglichst intakt übrigbleibende Seidenfaser zur Wägung kommt, und in solche, bei welcher die Seidenfaser direkt bestimmt wird. Die ersteren sind wenig zuverlässig und müssen je nach der Natur und Stärke der Charge variiert werden[1]). Sehr viel sicherer ist ein Rückschluß auf die Menge Seidenfibroin (mit einem N-Gehalt von 18,35 Proz.) durch eine Stickstoffbestimmung, wobei natürlich stickstoffhaltige Beschwerungsmittel (Berlinerblau) oder Farbstoffe vorher entfernt werden müssen. Diese schon früher empfohlene Methode wurde von G. Gianoli[2]) auf Grund der Beobachtung, daß Fibroin bei dem Kjeldahlverfahren seinen Stickstoff völlig abgibt, ehe alle organische Substanz zerstört, wesentlich vereinfacht und abgekürzt.

Die der Bombyxseide sehr ähnliche orange gefärbte Spinnenseide aus Madagaskar wurde von E. Fischer[3]) untersucht, welcher auch bei der Hydrolyse annähernd die gleichen Spaltungsprodukte (Aminosäuren) konstatieren konnte.

Entsprechend der günstigen Situation dieses Industriezweiges liegen auch für die Fabrikation von künstlicher Seide aus Cellulose eine größere Menge neuer Vorschläge vor, die jedoch hier nicht detailliert besprochen werden sollen, da sie meist weniger chemischer als maschineller Natur sind. Es sei hierfür auf einige Sammelreferate und Vorträge verwiesen[4]). Der durch Auspressen von Kupferoxydammoniak-Celluloselösungen in stärkere Säuren oder Alkalien erhältliche „Glanzstoff“ beansprucht technisch das meiste Interesse, wogegen [abgesehen von der Chardonnet-(Nitrocellulose)seide] von den Produkten aus Viskose wenig, von der Acetylcelluloseseide[5]) kommerziell kaum etwas zu hören ist.

Unterscheidungsmerkmale für die drei Kunstseidearten fand C. Schwalbe[6]) in dem Verhalten gegen Fehlingsche Lösung, welche nur von Nitrocelluloseseide reduziert wird.

---

[1]) Vgl. die ausführlichen Angaben von P. Sisley, Rev. gén. mat. color. 1907, p. 11; E. Ristenpart, Färber-Ztg. 1907, S. 273, 294; O. Steiger, Chem.-Ztg. 1907, S. 328; G. Gianoli, ibid. 1907, S. 328. — [2]) Rev. gén. mat. color. 1907, p. 300; Chem.-Ztg. 1907, S. 241. — [3]) Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. 1907, S. 440; Zeitschr. f. physiol. Chem. 53, 126. — [4]) Leidesdorf, Österr. Chem.-Ztg. 10, 146; W. Massot, Faser- und Spinnstoffe im Jahre 1907; Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, S. 340; Dreaper, ibid. 1907, S. 1727; H. Silbermann, Rev. gén. mat. color. 1907, p. 186; Journ. Soc. dyers and color. 1907, p. 5; ferner Mon. Scient. 21, II, 596. — [5]) Doht, Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 743. — [6]) Färber.-Ztg. 1907, S. 273.

Für das textile und färberische Verhalten der pflanzlichen Faser, speziell der Baumwolle ist in erster Linie die Chemie der Cellulose von Interesse, über welche verschiedene Mitteilungen vorliegen.

In einem interessanten Aufsatze über die Einwirkung verschiedener Agenzien auf Cellulose ergänzt E. Grandmougin [1]) in dankenswerter Weise die vorliegenden Angaben durch Mitteilung verschiedener Beobachtungen aus der Praxis, die literarisch weniger bekannt waren und zeigen, daß es auf diesem Gebiete noch recht viel aufzuklären bzw. sicherzustellen gibt, so z. B. die widerspruchsvollen Angaben über das Verhalten nitrierter Cellulosen zu basischen und direkten Farbstoffen, worüber Mitteilungen von J. Schneider [2]) vorliegen u. a. m. Nicht zum wenigsten gestalten sich die Untersuchungen auch deshalb hier so schwierig, weil sich mehr und mehr die Überzeugung befestigt, daß Derivate der unveränderten Cellulose (oder Lösungen derselben) eigentlich gar nicht bekannt sind, sondern daß bei allen Reaktionen mehr oder weniger weitgehende Hydratisierungs- bzw. Hydrolysierungsprozesse anzunehmen sind, die das ursprüngliche Molekül verändern. So jedenfalls auch beim Mercerisieren, da nach H. Wichelhaus und W. Vieweg [3]) mercerisierte Baumwolle beim Nitrieren oder Benzoylieren mehr Säure esterartig zu binden vermag, als unmercerisierte.

Die Beobachtungen von C. Cross und E. Bevan [4]) über die Bildung eines Celluloseperoxyds, das sich beim Trocknen und Kochen mit Wasser (unter Faserschwächung) zersetzt und aus Jodkalium Jod freimacht, konnten von H. Ditz [5]) bei der Einwirkung von Ammoniumpersulfat und Schwefelsäure im wesentlichen bestätigt werden. Peroxydierte Leinenfaser verliert nach J. L. Heinke [6]) die Fähigkeit der Jodausscheidung beim Trocknen nicht, wird aber mit Alkalien gelb und brüchig. Oxydierend scheint auch Radium [7]) bzw. Emanation auf die Baumwollfaser zu wirken, die dadurch schnell geschwächt wird.

Über die Hygroskopizität von Baumwolle und Wolle liegen (nicht ganz übereinstimmende) Beobachtungen von M. W. Travers [8]) und von O. Masson und E. S. Richards [9]) vor. Travers betrachtet auf Grund der Dampfdrucke feuchter Baumwolle die Absorption von Wasser als eine feste Lösung in einem amorphen Körper.

---

[1]) Zeitschr. f. Farbenind. 1907, S. 2. — [2]) Journ. Soc. dyers and color. 1907, p. 78. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 441. — [4]) Dieses Jahrb. XVI, S. 508 (1906). — [5]) Chem.-Ztg. 1907, S. 833, 844, 857; vgl. auch L. Meyer, ibid. 1907, S. 902. — [6]) Ibid. 1907, S. 902. — [7]) Journ. Soc. dyers and color. 1907, p. 93; Nature 1907, p. 224. — [8]) Proc. roy. Soc. 79, 204. — [9]) Ibid. 78, 412.

Neue Textilfasern, meist exotischer Provenienz, finden sich auch diesmal in der Literatur, wenn auch noch nicht in der Praxis. Besonders gerühmt werden die langen Fasern einer neuen brasilianischen Malvacee[1]), die durch Fermentation der Stengel gewonnen werden können. Nach dreimonatlichem Wachstum der Pflanze sollen sie einen seidenartigen, nach vier einen leinenartigen, nach fünf Monaten einen hanfartigen Charakter besitzen.

Färberei und Zeugdruck.

Theorie und Allgemeines. Auf die komplexe Natur der Vorgänge, die zweifellos beim Färben von organischen Textilfasern zu berücksichtigen sind, ist schon wiederholt hingewiesen. Physikalische Prozesse, Oberflächenwirkung, osmotische Erscheinungen an kolloidalen Substanzen, gehen hier Hand in Hand mit rein chemischen, wie sie bei den animalischen Fasern sicher anzunehmen sind, und machen das Endresultat wenig durchsichtig. Dazu kommt noch, daß sich die Woll- und Seidenfaser während und durch die Färbeprozesse fortwährend auch chemisch verändern, und diese offenbar hydrolytischen Veränderungen der Keratin- und Fibroinsubstanz scheinen sogar in erster Linie für die Färbevorgänge verantwortlich gemacht werden zu müssen[2]). Sehr eingehend wurde diese Frage von W. Suida behandelt, der in einem zusammenfassenden Aufsatze[3]) die Resultate seiner zahlreichen früheren Untersuchungen über dies Thema resumiert. Danach beginnt der Färbevorgang zunächst mit einer mehr oder weniger weitgehenden Hydrolyse des Keratins oder Fibroins (durch heißes Wasser, schneller durch verdünnte Säuren), wobei zuerst die sogenannte Hemigruppe des Moleküls aktiviert, dann abgespalten wird, welche vorzugsweise Tyrosin-, Tryptophan-, Guanidylkomplexe enthält, die, wie experimentell gezeigt werden konnte, Farbstoff bindend bzw. fällend wirken[4]). Die Färbung kommt danach durch eine chemische Bindung der Farbstoffe durch die partiell hydrolysierten amphoteren Aminocarbonsäurekomplexe der Faser zustande, mit welcher Annahme ja auch die bekannten Knechtschen Beobachtungen, die Erscheinungen beim Beizen mit Metallsalzen usw. gut harmonieren.

Will man versuchen die ev. daneben mitspielenden physikalischen Vorgänge klarzulegen, so wird es sich empfehlen, das Verhalten von Farbstofflösungen Substanzen gegenüber zu studieren, die beim Färbeprozeß keine Veränderung erleiden. Als solche

[1]) V. A. de Perini, Rev. gén. mat. color. 1907, p. 109. — [2]) Vgl. E. Knecht, Dieses Jahrb. XIV, S. 524 (1904). — [3]) Zeitschr. f. Farbenchem. 1907, S. 41. — [4]) W. Suida, Zeitschr. f. physiol. Chem. 50, 174; vgl. auch G. Gelmo und W. Suida, Monatsh. f. Chem. 27, 1193.



empfiehlt sich a priori Tierkohle. H. Freundlich und G. Losev[1]) haben im Anschluß an frühere Arbeiten das Verhalten von Farbstofflösungen zu Blutkohle untersucht und glauben einen sehr weitgehenden Parallelismus mit den Färbeprozessen von Textilfasern konstatieren zu können (z. B. auch die Fixierung der Farbbase bei basischen Farbstoffen mit Zurücklassung der Säure im Bade u. a. m.). Sie schließen daraus auf identische Vorgänge und betrachten die Färbeprozesse wesentlich vom physikalischen Standpunkte als Adsorptionserscheinungen, die zwischen kolloidalen Substanzen zustande kommen.

Indessen ist es nach A. Glassner und W. Suida[2]) sehr zweifelhaft, ob man die Blutkohle und überhaupt die gut entfärbenden animalischen Kohlen als chemisch indifferente Substanzen betrachten darf. Sie enthalten durchwegs mehr oder weniger Stickstoff (vielleicht in Form von Cyanverbindungen, Melon, Melam u. a.) und ihre entfärbende Kraft scheint damit im Zusammenhange zu stehen.

Zu ähnlichen Anschauungen wie Freundlich gelangen auf Grund zahlreicher quantitativer Versuche Pelet und L. Grand[3]), die das Verhalten unlöslicher, anorganischer Substanzen wie Kieselsäure in verschiedenen Formen, Tonerde, Eisenoxyd, Braunstein, Kaolin, Terra di Siena, gepulvertes Porzellan und andere gegen Lösungen von Methylenblau als basischem, Kristallponceau als saurem Farbstoff studierten. Die Adsorptionserscheinungen, die sich quantitativ einer von Freundlich aufgestellten Formel anpassen, werden auf ein kolloidales Verhalten der Farbstofflösungen, das durch Zusatz von verschiedenen Salzen (Na_2SO_4, Na_2HPO_4, $PtCl_6H_2$) modifiziert werden kann, zurückgeführt und in Übereinstimmung damit auch für das Färben von Textilfasern rein physikalische Ursachen angenommen.

Daß diese einseitige Betrachtungsweise für die animalischen Fasern wenigstens entschieden nicht zulässig ist, liegt auf der Hand. Für die Woll- und Seidenfaser harmonieren die Knecht-Suidaschen Anschauungen mit allen Erfahrungen weit besser. Auch die färberisch nicht neue Beobachtung, daß bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte Färbungen weit weniger echt, als die in heißem Bade, findet nur durch die allmähliche aktivierende Hydrolyse eine plausible Erklärung. Diese Erscheinungen wurden von W. Dreaper und A. Wilson[4]) eingehender studiert und die

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 59, 284. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 357, 95; vgl. auch die Versuche von E. Knecht, Journ. Soc. dyers and color. 1907, p. 221. — [3]) Rev. gén. mat. color. 1907, p. 225; vgl. dazu die kritischen Bemerkungen von W. Suida, Zeitschr. f. Farbenchem. 1907, S. 365. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, p. 667.

Farbstoffmengen quantitativ bestimmt, die sich in beiden Fällen durch Alkohol oder Seifenlösungen abziehen lassen.

Auf die Bedeutung der Ionisation von Farbstofflösungen und Säuren für den Färbeprozeß animalischer Fasern machte L. Vignon[1]) aufmerksam.

Im Anschluß an frühere Untersuchungen (zusammen mit W. Schaposchnikoff) hat W. Minajeff[2]) das Studium der Färbevorgänge bei mercerisierter im Vergleich zu nicht mercerisierter Baumwolle fortgesetzt und zur Aufklärung der Verhältnisse namentlich sehr interessante und instruktive mikroskopische Präparate der mit den verschiedensten Farbstoffen gefärbter Fasern hergestellt. Bekanntlich fallen die Ausfärbungen mit ganzen Klassen von Farbstoffen auf mercerisierter Baumwolle wesentlich intensiver aus, als auf nicht mercerisierter (und dies Verhalten läßt sich nach H. David[3]) zum Nachweis von Mercerisation benutzen; man betupft den zu untersuchenden Stoff in gespanntem Zustand mit konzentrierter Natronlauge und sieht, ob nach dem Auswaschen eine Zunahme der Farbaffinität eintritt). Zu diesen Farbstoffen gehören alle substantiven Azofarbstoffe, ferner Schwefelfarbstoffe und Indigblau. Das mikroskopische Bild zeigt, daß sich die (kolloidale) Farblösung hier gleichmäßig durch die ganze Faser verteilt. Das gleiche ist der Fall beim Imprägnieren mit β-Naphtolnatron (für p-Nitranilinrot usw.), wobei die unmercerisierte Faser allmählich aufquillt, sowie mit Anilinsalz (für Anilinschwarz). Die letzteren beiden Färbungen fallen auf mercerisierter und nicht mercerisierter Baumwolle nahezu gleich aus. Kein Unterschied in der Intensität ist zu konstatieren bei Metalloxydbeizenfärbungen (Türkischrot usw., ferner Eisenchamois, Chromgelb und andere). Die Faser zeigt hier im Querschnitt eine intensiv (häufig inhomogen) gefärbte schmale äußere Zone (Cuticula) und bleibt der Hauptmasse nach im Innern fast ungefärbt. Die (kolloidalen) Metallsalzlösungen vermögen beim Beizen nur ganz oberflächlich einzudringen und die Färbung fällt dementsprechend aus, was sich sehr schön beim Lösen der Cellulose in Kupferoxydammoniak mikroskopisch verfolgen läßt. Dagegen ist die Baumwollfaser für kolloidale Tanninlösungen und Lösungen basischer Farbstoffe leicht durchdringbar. Die Färbungen fallen auf mercerisierter Baumwolle wesentlich intensiver aus.

Die noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen lassen bereits erkennen, daß es sich hier wohl in allen Fällen der Baumwollfärberei wesentlich um physikalische Vorgänge, Durchlässigkeit

---

[1]) Compt. rend. 1907, p. 81; Rev. gén. mat. color. 1907, p. 15. — [2]) Zeitschr. f. Farbenind. 1907, S. 233, 252, 309, 345. — [3]) Rev. gén. mat. color. 1907, p. 261.



und Aufnahmefähigkeit kolloidaler Körper gegen kolloidale Lösungen handelt.

Für die Erhöhung der Lichtechtheit gewisser Diaminfarben ist schon früher eine Nachbehandlung der Färbung mit Kupfersalzen vorgeschlagen, was eine besondere Operation erfordert. Beim Kattundruck läßt sich einfacher der gleich günstige Effekt erzielen, wenn man der Druckfarbe eine alkalische Kupferoxydglycerinlösung zusetzt[1]). Eine ähnliche gute Wirkung konstatierte R. Haller[2]) beim Fixieren basischer Farbstoffe im Druck mit Ferrocyankalium unter Zusatz von Kupfersulfat, wobei Kupferferrocyanür das wirksame Agens darstellt. Nicht ionisierbares Kupfer (z. B. Kupfercyanürcyankalium) ist ohne Einfluß.

Die Möglichkeit der zahlenmäßigen Bestimmung der Lichtechtheit einer Färbung fehlt vorläufig noch und dürfte auch nur schwer herbeizuführen sein. Über den Stand der Arbeiten zur Schaffung einer aktinometrischen Einheit berichteten A. Scheurer, C. Schoen und Eug. Wild[3]). Indessen hängt die Widerstandsfähigkeit nicht allein von der Intensität des Lichts bzw. der verschiedenen Strahlengattungen ab; auch der Feuchtigkeitsgehalt der Luft spielt unter anderen dabei eine große Rolle[4]).

Die technisch koloristischen Neuheiten der Textilindustrie sind so sehr abhängig von der Einführung neuer Farbstoffe oder neuer Hilfsmaterialien, daß das diesjährige Referat darüber bei der Ebbe auf beiden Gebieten sehr kurz ausfallen müßte, wenn nicht die Nachwirkungen der letzten Jahre noch einigermaßen zu spüren wären.

Die eingreifendsten Veränderungen in Färberei und Druckerei bedingte die Einführung der verschiedenen stabilen Formaldehyd-Hydrosulfit- bzw. Sulfoxylatpräparate, von denen bereits eine ganze Anzahl zu den unentbehrlichen Behelfen der Industrie gehören. Neben der reinen Sulfoxylatverbindung $NaHSO_2 + CH_2O + H_2O$, die das stärkste Reduktionsvermögen besitzt (Rongalit C, Badische Anilin- und Sodafabrik; Hydrosulfit NF konzentriert Höchst; Hyraldit C extra, Cassella) und namentlich im Baumwolldruck Verwendung findet, und dem entsprechenden Zinksalz (Rongalit CW, Hydrosulfit NFW konzentriert, Hyraldit CW extra, für Wollätzen bestimmt) sind auch die halb so starken Verbindungen $NaHSO_2 + NaHSO_3 + 2CH_2O + 2H_2O$ (Rongalit C, einfach, Hydrosulfit CF, Hyraldit A und deren Zinksalze als W-Marken) im Handel, ferner für Indigoküpen, zum Abziehen von Färbungen (Kunstwolle) usw. trockenes Hydrosulfit konzentriert (Badische Anilin- und Sodafabrik) und basische Zinksalze.

---

[1]) M. Teichner, Zeitschr. f. Farbenind. 1907, S. 190. — [2]) Ibid. 1907, S. 249. — [3]) Bull. Soc. ind. Mulhouse 1907, p. 320. — [4]) A. Scheurer, ibid. 1907, p. 328.



Hierzu kommen noch einige Spezialmarken, in denen dem Hydrosulfit noch ein Katalysator zugesetzt ist.

Wie schon im letzten Bericht hervorgehoben wurde [1]), lassen sich gewisse Eisfarben, namentlich α-Naphthylaminbordeaux, auch mit Formaldehydsulfoxylat nicht energisch genug zu reinem Weiß reduzieren. Es bedarf hierfür der Anwesenheit kleiner Mengen gewisser Farbstoffe, die auch schon dem Bordeaux einverleibt werden können. Zu den bisher hierfür am meisten gebrauchten Farbstoffen, Indulinscharlach (Badische Anilin- und Sodafabrik) und Patentblau (Höchst), von denen der erste obwohl nur in sehr kleiner Menge erforderlich und chlorunecht [2]), nicht ganz leicht bzw. bequem wieder völlig zu entfernen ist, kam neuerdings das von Ch. Sunder [3]) vorgeschlagene Anthrachinon hinzu, das dem Indulinscharlach zwar nicht an Intensität (pro Liter Druckfarbe erforderlich 10 g Anthrachinon gegen 0,65 g Indulinscharlach) gleichkommt, ihn aber durch Reinheit des Weiß übertrifft. Offenbar wird es intermediär in der Druckfarbe zu Oxyanthranol reduziert, welches auch als solches nach M. Planowski [4]) den Azofarbstoff zu spalten vermag, eine Beobachtung, die zugleich Licht wirft auf die katalytische Wirkung der beiden Farbstoffe.

Die Verwendungsmöglichkeiten dieser Präparate sind überaus mannigfaltig und zahlreich.

Im Kattundruck werden damit auf Azofonds weiße Muster hergestellt; farbige unter Zusatz von Schwefelfarben, Chinonimidfarbstoffen, Indanthren, Thioindigo usw.; gleichzeitig können Kombinationen mit Anilinschwarz ausgeführt werden, das sie als Reserve abwerfen [5]). Hingewiesen sei hier ferner auf das indifferente Verhalten gegen Bichromat, das nach Richard und D. Santarini [6]) erst beim Dämpfen reduziert wird; infolgedessen lassen sich sehr echte Kakinuancen aus $Fe(OH)_3 + Cr(OH)_3$ herstellen durch Dämpfen einer Imprägnierung von holzessigsaurem Eisen, Bichromat und Formaldehyd-Hydrosulfit (auch -Bisulfit). Citronensäure gibt darauf weiße Reserven.

Weniger brauchbar haben sich diese Reduktionsätzen bisher für den Wolldruck erwiesen. (Die von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning eingeführten Neuätzblau R, H und Wollätzschwarz G, H [7]) sind ganz anderer Natur.) Dagegen werden

---

[1]) Dieses Jahrb. XVI, S. 513 (1906). — [2]) S. Filipowski und E. Trepka, Zeitschr. f. Farbenchem. 1907, S. 93; A. Werner, ibid. 1907, S. 144. — [3]) D. R.-P. 186060 vom 6. April 1906; Ch. Sunder und H. Schmid, Bull. Soc. ind. Mulhouse 1906, p. 364, 366; 1907, p. 384. — [4]) Zeitschr. f. Farbenchem. 1907, S. 109, 128. — [5]) Vgl. hierüber L. Caberti, P. Roggieri und C. Barzaghi, Rev. gén. mat. color. 1907, p. 63. R. Sansone, ibid., p. 105. E. Ribbert, Zeitschrift f. Farbenchem. 1907, S. 68. B. Wuth, ibid., S. 381. — [6]) Bull. Soc. ind. Mulhouse 1906, p. 296. — [7]) Z. Neander, Zeitschr. f. Farbenchem. 1907, S. 157.

billige Kammgarn-, Buxkin-usw.-Imitationen (aus Kunstwolle + Baumwolle) jetzt in großen Quantitäten in der Weise hergestellt, daß man auf dunklen Nuancen durch Aufdruck von Rongalit usw. weiße und bunte Striche und Punkte erzeugt[1]), die täuschend den Eindruck von Webeeffekten hervorrufen.

Als ein erfreuliches Zeichen für das Streben der modernen Färberei nach solider Vervollkommnung darf das große Interesse begrüßt werden, mit dem in den letzten Jahren eine Anzahl hervorragend echter Küpenfarbstoffe vom Typus des Indigblaus aufgenommen wurden. Für dieses selbst haben sich begreiflicherweise die Färbe- und Druckmethoden nicht wesentlich geändert, wenn auch die Einführung der Hydrosulfitpräparate sowohl die Küpenführung, wie die Herstellung von Druckmuster entschieden bequemer gestaltet. Vielleicht lassen sich diese Präparate jedoch auch zur Herstellung neuer Reduktionsätzmuster verwenden. Bei Aufdruck von alkalischem Hydrosulfitformaldehyd auf Indigo wird derselbe natürlich beim Dämpfen zu löslichem Indigweißnatron reduziert und es gelingt, bei luftfreiem trockenen Dampf und schnellem Auswaschen auf diesem neuen Wege ein ganz befriedigendes Weiß zu erhalten[2]). Von den bisher ausschließlich auf Indigo angewandten Oxydationsätzen (Chromat und Chlorat) behandelt E. Trepka[3]) die seltener benutzte energischere Chlorat-Blutlaugensalz-Weinsäureätzung unter Angabe erprobter Vorschriften.

Die Befürchtungen, die von Zeit zu Zeit hinsichtlich des Ersatzes von Indigblau bzw. dessen starker Einschränkung durch andere künstliche Farbstoffe ausgesprochen wurden, haben sich bisher immer noch schließlich als ziemlich gegenstandslos erwiesen. Auch eine ernsthaftere Konkurrenz der verschiedenen blauen Schwefelfarbstoffe, die bei oft wiederholter Wäsche grau werden, ist für den Großkonsum nicht zu befürchten[4]). An Echtheit gleichwertig, in einigen Fällen sogar überlegen, sind dagegen die modernen Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe, von denen das Indanthren auch bereits die Feuerprobe der Zulassung zu Militär- (bzw. Marine-)Uniformen überstanden hat. (Eine sehr eingehende und dankenswerte Schilderung der Entwickelung der Färberei der Militärtuche brachte L. Lehmann[5]).

An das Indanthren und seine verschiedenen Marken schlossen sich sehr bald das Violanthren, Viridanthren, Fuskanthren, Rufanthren u. a. der Badischen Anilin- und Sodafabrik[6]) und die verschiedenen Algolfarben[7]) der Farbenfabriken vorm. Friedr.

---

[1]) A. Riebe, Zeitschr. f. Farbenchem. 1907, S. 203. — [2]) F. Luck, Färberztg. 1907, S. 33, 81. E. Lustig und L. Paulus, ibid., S. 57. — [3]) Zeitschr. f. Farbenchem. 1907, S. 29. — [4]) Fr. Berga, Rev. gén. mat. color. 1907, p. 259. — [5]) Färberztg. 1907, S. 193, 209, 232. — [6]) Fr. Erban, ibid., S. 377. — [7]) R. Werner, ibid., S. 338.

Bayer u. Co., ferner Dianthren (jetzt Cibablau) der Gesellschaft für chemische Industrie und endlich Thioindigorot B und Thioindigoscharlach R von Kalle u. Co. Die Einführung der letzten beiden Farbstoffe, die ihrer Nuance und Echtheitseigenschaften halber in dieser Gruppe anscheinend das meiste Interesse erregten, ist noch zu jungen Datums, um ein ausführlicheres Referat zu gestatten.

Eine große färberische Erleichterung wäre es, mit einem dieser Küpenfarbstoffe das noch immer unersetzliche Türkischrot zu verdrängen. Über die Verwendung von Tonerdenatron zum Beizen der dafür bestimmten Garne berichtete Fr. Erban[1]), der zusammen mit A. Mebus[2]) auch ausführliche Angaben über die Herstellung von Türkischrotölen machte.

Auf einige Publikationen über Anilinschwarz[3]) sei an dieser Stelle nur hingewiesen, desgleichen über die oft behandelte Frage der Faserschwächung beim Färben mit Schwefelschwarz[4]). Zur Erhöhung der Lagerbeständigkeit von β-Naphtolgrundierungen für β-Nitranilinrot will C. Schwalbe[5]) nicht mit β-Naphtolnatron, sondern mit einer Lösung von β-Naphtol in Ricinusseife imprägnieren, die sich auch für Wolle verwenden ließe, doch fallen die Färbungen dann nicht so lebhaft aus.

Ausführliche tabellarische Vorschriften zum Nachweis der bis jetzt angewandten Farbstoffe auf der Baumwollfaser, die sich naturgemäß immer komplizierter und umfangreicher gestalten, brachte G. Capron[6]).

Über die Wirkungen der verschiedenen Malzpräparate (Diastafor), die in der Textilindustrie zu verschiedenen Zwecken immer mehr Aufnahme finden, machten G. und G. Tagliani[7]) anläßlich eingehender Untersuchungen über die Entfernung von Schlichte und Appreturen ausführliche Mitteilungen.

---

[1]) Zeitschr. f. Farbenchem. 1907, S. 8, 22, 50. — [2]) Ibid., S. 174, 185. — [3]) Fussgänger, ibid., S. 77. E. Boettiger und G. Petzold, Färberztg. 1907, S. 8. — [4]) E. Jentsch, ibid., S. 337. — [5]) Bull. Soc. ind. Mulhouse 1906, p. 303. T. Stricker, ibid., p. 305. — [6]) Rev. gén. mat. chlor. 1907, p. 129, 236, 324. — [7]) Ibid., p. 1, 34.

Gerberei.

Von

M. Nierenstein.

In Prof. Dr. Schlagdenhauffen hat die Gerbstoffchemie einen ihrer älteren Förderer verloren.

Das Wesen der Gerberei. Abegg und P. v. Schröder[1]) berichten über Gerbversuche von Gelatine mit Formaldehyd, Tannin, Kaliumbichromat usw. und kommen hierbei zur Ansicht, daß, während die anderen gerbenden Agenzien die Gelatine nur physikalisch ändern, der Gerbvorgang beim Formaldehyd auf einem chemischen Prozeß beruhe. Sie finden nämlich, daß z. B. das Tannin den Schmelzpunkt der Gelatine fast gar nicht oder sehr unmerklich verändere und die Lederbildung in einem fast unmeßbaren Zeitinterval verlaufe; anders verhält sich der Formaldehyd, er erhöht den Schmelzpunkt um ein wesentliches und seine Einwirkung hängt von Zeit und Konzentration ab. Ähnlicher Ansicht waren schon Körner[2]), Nierenstein[3]), Fahrion[4]) Lumière und Seyewetz[5]), P. v. Schröder[6]), auch scheint Stiasny[7]) ein starker Befürworter der physikalischen Theorie, der chemischen Auffassung für die Formaldehydgerbung nicht abgeneigt zu sein. Glücksmann[8]) spricht von einem beizenden Verhalten des Formaldehyds (Formaldehyd- und Weinschenks[9]) Naphtolleder), während Kopecky[10]) allem Anscheine nach seine Einwirkung auf eine Emulsionbildung mit den in der Haut anwesenden Fetten zurückzuführen versucht.

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2, 85—87 (1907). — [2]) Beitrag zur Kenntnis der wissenschaftlichen Grundlagen der Gerberei I, S. 34. — [3]) Collegium 1905, p. 159. — [4]) Ibid. 1906, p. 286. — [5]) Ibid. 1906, vgl. Bulletin de la soc. française de Photographie 1906. — [6]) Wissensch. Beilage Ledermarkt 1901, S. 11. — [7]) Chem.-Ztg. 1907, S. 1281. — [8]) Pharmazeutische Praxis 1907, auch Collegium 1907, p. 282. — [9]) D. R.-P. 184449, vgl. Chem.-Ztg. 1907, S. 549 und Rpt., S. 243. — [10]) Collegium 1907, p. 273, vgl. auch Leather Trades Review 1908, p. 23.

Abegg und P. v. Schröder[1]) finden, daß ein Zusatz von Soda die Formaldehydgerbung beschleunige, dieses ist bekanntlich ein Hauptfaktor des Pulmannschen[2]) Patentes.

Lüppo-Cramer[3]) bespricht die Absorptionsverbindungen verschiedener Oxyde, wie des Silbers, Quecksilbers usw. mit Gelatine und beleuchtet die Mineralgerbung von rein physikalischem Standpunkte. F. Garelli[4]) teilt Gerbversuche mit Didym, Cerium und anderen seltenen Erden mit.

Nierenstein[5]) erweitert seine Theorie der Formaldehydgerbung (Schiffsche Base) in der Fettgargerbung und spricht in letzterer den Akrylaldehyd als das gerbende Agens an. Gegen seine Auffassung sprechen sich Fahrion[6]) wie auch Glücksmann[7]) aus.

Glücksmann[8]) sieht in der Phenolgruppe ($\equiv$ C.OH) das tannoide Prinzip der Gerbstoffe und bezeichnet sie zum Unterschied vom Nierensteinschen[9]) Tannophor (CO) als „Dephophor“. Er geht in seinen Schlüssen soweit, daß er sogar mit Carbolsäure verbrannte Blößenstückchen als Leder anspricht! Es seien hier noch ein theoretischer Aufsatz Kopeckys[10]) über die Lederbildung und eine Mitteilung von R. O. Herzog[11]) über Kolloide und Gerbung erwähnt.

Von Interesse ist das Weinschenksche[12]) Patent über Naphtolgerbung, doch kann Stiasny[13]) seine Behauptungen nicht bestätigen. Kopecky[14]) bespricht die chemische Kontrolle des Weichprozesses, während R. A. Earp[15]) über die direkte Bestimmung der in Äscher- und Gerbbrühen gelösten Hautsubstanzen berichtet. Letzteres ist ein Faktor, der allzu oft in der Technik übersehen wird, während alle Nebenmaterialien (Gerbstoffe, Kalk usw.) einer chemischen Kontrolle unterliegen, wird die Haut ganz vernachlässigt. C. Reed[16]) bespricht die Gelatinekochsalzprobe und streift hiermit die Hautpulverfrage in interessanter Weise. Über Säure in der Lederfärberei berichten M. C. und J. W. Lamb[17]), während Eitner[18]) auf die Bedeutung der rückständigen Säure im Leder hinweist. W. G. Scott[19]) bespricht die chemische Leimanalyse und verschiedene ältere und neuere Methoden; derjenige, der sich mit diesem Gebiete der Analyse befaßt, findet in dieser

[1]) l. c. — [2]) Engl. Pat. 2872 (1898). — [3]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **1**, 355—364 (1906) und **2**, 171 (1907). — [4]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma 1907, p. 532—538. — [5]) Chem.-Ztg. 1907, Nr. 46. — [6]) Ibid. 1907, Nr. 60. — [7]) l. c. — [8]) Ibid. — [9]) Collegium 1905, p. 221. — [10]) l. c. — [11]) Chem.-Ztg. 1907, S. 1164. — [12]) l. c. — [13]) Der Gerber 1907, S. 185. — [14]) Collegium 1907, p. 241. — [15]) Ibid., p. 412. — [16]) Journ. of the Amer. Leather Chem. Assoc., Vol. II (1907), p. 159. — [17]) Journ. of the Society of Dyers and colourists, Vol. XXIII (1907), p. 176. — [18]) Der Gerber 1907, S. 267—269, 281—283, 296—299 und 309—311. — [19]) Chem.-Ztg. 1907, S. 1376.

Mitteilung manch Interessantes. Über die Chromanalyse des Einbadverfahrens berichten Kopecky[1]), Appelius und Schall[2]), Procter und Mc Candlish[3]).

Chemie der Gerbstoffe. H. Kunz-Krause und H. Richter[4]) berichten über einige Cyclogallipharate, in Fortsetzung der Kunz-Krauseschen[5]) Arbeiten über Cyclogallipharsäuren aus Gallen. Wollenweber[6]) macht Mitteilung über die Filixgerbsäure und Proto-Filixgerbsäure; auffallend ist, daß er bei der Kalk- und Zinkstaubdestillation Pyrrol erhält. Nierenstein[7]) isoliert aus dem Acetyltannin (Schmelzp. 146°) zwei Acetylderivate A (Schmelzp. 203 bis 206°) und B (Schmelzp. 166°), von denen er angibt, daß nur A, welches er für das Acetyl der Digallussäure hält, bei Oxydation Ellagsäure bilde. Er bespricht eingehend die Digallussäure- und Dekkersche[8]) Phtalsäureanhydridformel, doch sei hier auf das Original verwiesen, welches hauptsächlich gegen Glücksmann[9]) gerichtet ist, der sich zugunsten der Dekkerschen Formel ausspricht. Nierenstein[10]) findet, daß die Quebrachogerbsäure bei der Oxydation Ruffiquebrachosäure bilde, die dann bei der Zinkstaubdestillation Anthracen gibt.

A. Brissemoret[11]) beschreibt an der Hand des Kilianischen Digitalisreagens verschiedene Farbenreaktionen für die Gerbstoffe und teilt diese in drei Gruppen: Gallussäure-, Kaffeesäure- und Phloroglucintannoide. D. Spence[12]) weist bei einer Untersuchung eines Latex darauf hin, daß die als Gerbstoffe beschriebenen Nebenprodukte keinen tannoiden Charakter besitzen und klagt über die Unzuverlässigkeit der Eisenchloridreaktion für Gerbstoffe. Er weist darauf hin, daß die Anwesenheit von Gerbstoffen den Latex koagulieren würde. E. Pinerua-Alvarez[13]) verwendet Natriumsuperoxyd als Reagens für Gerbstoffe, während A. Reichard[14]) eine Goldchloridchlornatriumlösung empfiehlt. H. Carminboeuf[15]) verwendet Jod in der Tanninanalyse; ähnliche Methoden sind schon früher von Jean und auch von Boudet beschrieben worden. H. Franke[16]) bestimmt den Quebrachogerbstoff in Extrakten und

---

[1]) Collegium 1907, p. 78. — [2]) Ibid. p. 106 u. 266. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1907. — [4]) Arch. d. Pharm. **245**, 28—42. — [5]) Dieses Jahrb. XV, S. 519, Fußnote 11. — [6]) Arch. d. Pharm. **244**, 466—486, vgl. auch Boehm, Liebigs Ann. d. Chem. **318**, 280. — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 916, vgl. Chem.-Ztg. 1907, Nr. 72 u. Collegium 1907, p. 346. — [8]) Dieses Jahrb. XVI, S. 519 (1906). — [9]) l. c. — [10]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 4575. — [11]) Bull. des sciences pharmacol. **14**, 504—513; vgl. Bull. Soc. Chim., p. 352 (1907). — [12]) Quart. Journ. Inst. Comm. Research in the Tropics, Liverpool University, Vol. 3, No. 6, p. 73; vgl. auch dieses Jahrb. XVI, S. 520 (1906). — [13]) Ann. chim. anal. appl. **12**, 9—10; vgl. Chem. News **91**, 125; Chem. Centralbl. 1905, I, S. 1143. — [14]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **30**, 509—513 u. 521—523; vgl. ibid. **27**, 229, auch Seyda, Chem.-Ztg. **22**, 1085. — [15]) Ann. chim. analyt. appl. **12**, p. 395—397; vgl. Jean, ibid. **5**, 134 und Boudet, Bull. Soc. Chim. [3] **35**, 760. — [16]) Pharm. Centralbl. **47**, 599.

dem Holze mittels Formaldehyd und Salzsäure und bringt ihn als $C_{19}H_{16}O_{17}$ auf die Wage. Dieses Reagens empfehlen auch Jean und Frabot[1]) zur quantitativen Analyse von Catecholgerbstoffen in Gemischen von Pyrocatecholgerbstoffen. Nierenstein und T. A. Webster[2]) isolieren die zur Verfälschung dienenden Catecholgerbstoffe des Sumachs als Diazoverbindungen und bestimmen den Stickstoff, sie erhalten so eine „Stickstoffzahl". Levi und Willmar[3]) beschreiben eine Reihe qualitativer Reaktionen verschiedener Alkaloide mit Gerbstoffen, während Hoppenstedt[4]) das Differenzdrehungsvermögen der Alkaloide mit Gerbstoffen zur quantitativen Analyse verwenden will. W. Vaubel und O. Scheuer[5]) beschreiben eine quantitative Methode der Gerbstoffe, die auf Sauerstoffabsorption alkalischer Lösungen beruht.

Drabble und Nierenstein[6]) berichten über westafrikanische Mangroven und Bastardblauholz von Jamaika für Gerbzwecke. Paessler[7]) berichtet über Ulmoextrakt und liegen auch günstige Berichte über Kultivierungsversuche von Black-Watle in Deutsch-Ostafrika und dem Togoland vor. Die Gambierindustrie in Westindien, die mit großen Schwierigkeiten zu kämpfen hatte, beginnt langsam Fortschritte zu machen.

Schwach chromiertes Hautpulver wird offiziell angenommen und sei hierzu ganz besonders auf die Arbeiten von Procter, Parker, Benett, Earp, Schorlemmer[8]) und Eitner[9]) hingewiesen. Es sei noch eine Mitteilung von H. Wislicenus und Muth[10]) über die Aluminiumoxydmethode erwähnt.

Von größeren Publikationen auf dem Lederindustriegebiete verdienen ganz besondere Erwähnung:

H. Franke, Neuere chemische Untersuchungen des Tannins. Pharmazeutische Zentralhalle 1906, S. 938.

M. C. Lamb, Leather Dressing. The Leather Trades Publishing Co., London 1907.

E. Stiasny, Fortschritte auf dem Gebiete der Lederindustrie. Chem.-Ztg. 1907, S. 1179 usw.

J. Dekker, De Looistoffen. Bulletin van het Kolonial Museum te Haarlem, No. 35.

G. Glücksmann, Zur Kenntnis des Tannins, Pharmazeutische Praxis 1907.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. [4] 1, 745—748. — [2]) Collegium 1907, p. 116 u. 244. — [3]) Ibid. 1907, p. 213. — [4]) Ibid., p. 279. — [5]) Ibid., p. 96. — [6]) Quart. Journ. Inst. Commer. Research in the Tropics. Liverpool University, Vol. II, No. 4, p. 35 und 38. — [7]) Journ. of the Amer. Leather Chem. Assoc. 1907, Vol. II, p. 22. — [8]) Es sei hier auf das Collegium für 1907 verwiesen. — [9]) Der Gerber 1907, S. 225. — [10]) Collegium 1907, p. 157.

Photographie.

Von

J. M. Eder und E. Valenta.

Photochemische Reaktionen.

A. Jodlbauer[1]) schrieb über die Bedeutung der Anwesenheit von Sauerstoff bei der photochemischen Reaktion im Ederschen Gemische[2]) und in Eisenoxydsalzlösungen.

Die Anwesenheit von Sauerstoff wirkt nach dem Genannten hemmend auf den Verlauf der Reaktion, so daß diese bei Abwesenheit von Sauerstoff 80 mal so rasch verläuft als bei Gegenwart desselben (in einer mit Sauerstoff gesättigten Lösung), wobei der photochemische Effekt aber derselbe bleibt. Jodlbauer konstatierte ferner, daß auch die Zersetzung von Ferrioxalat bei Abwesenheit von Sauerstoff rascher verlaufe, daß aber dabei die Menge des ausgeschiedenen Ferrooxalates größer ist und nicht proportional mit derjenigen der CO_2 wächst.

Die Einwirkung des Lichtes auf die Bildung von Schwefelsäure studierten A. Coehn und H. Hecker[3]). Die Genannten verwendeten bei ihren Untersuchungen eine Quarzquecksilberlampe. Die Oxydation von SO_2 zu SO_3 erfolgt im Lichte rascher als im Dunkeln. SO_2 zerfällt unter Lichtwirkung in SO_3 und S, wie bereits Morren beobachtete.

Das Wellengebiet für die Bildung von SO_3 bzw. der Zerfall von SO_2 beginnt, da diese Vorgänge in Quarzapparaten viel rascher verlaufen, jedenfalls bei kürzeren Wellenlängen als jene es sind, welche das Uviolglas durchläßt.

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 59, 513 (1907). — [2]) Ammoniumoxalat- und Sublimatlösung. — [3]) Chem. Centralbl. 1907, II, S. 878, aus: Ztschr. f. Elektrochem. 13, 545 (1907).



A. Trautz[1]) konstatierte, daß die Oxydation von Natriumsulfitlösungen an der Luft oder in Sauerstoff durch rotes Licht bei 15° C beschleunigt, durch dasselbe Licht aber bei 25° C verzögert werde.

Als photochemische Wirkungen erster Art bezeichnet E. Warburg[2]) solche, welche eine Abnahme der freien Energie zur Folge haben; jene, welche eine Vermehrung der freien Energie zur Folge haben, bezeichnet er als Wirkungen zweiter Art. So ist z. B. die Wirkung des Lichtes auf Chlorknallgas eine Wirkung erster, die Ozonisierung von Sauerstoff eine solche zweiter Art.

Über die Lichtempfindlichkeit des Cyansilbers stellte Lüppo-Cramer[3]) neuere Versuche an. Er wies nach, daß ausgefälltes Cyansilber auch gegen längere Einwirkung des Sonnenlichtes beständig ist, wenn in der Lösung ein, wenn auch nur geringer Überschuß an Cyankalium vorhanden ist. Ausgewaschenes Cyansilber färbt sich im Lichte, es wird durch Silbernitrat im feuchten Zustande nicht sensibilisiert, wohl aber wird eine, überschüssiges Silbernitrat enthaltende Cyansilberemulsion nach dem Eintrocknen bedeutend lichtempfindlicher.

Über die Farben ungetonter photographischer Schichten, z. B. jene von Auskopierpapierbildern, von Chlor- und Chlorbromsilberentwickelungsbildern usw. stellten K. Schaum und Schloemann[4]) Untersuchungen an. Nach denselben kommt hierbei eine Erklärung der Farben durch optische Resonanz in dem System Silber-Gelatine in Betracht.

Über das Silberphotojodid schreibt Lüppo-Cramer[5]); er hebt dessen leichte Zersetzbarkeit durch Jodalkalien und seinen geringen Widerstand gegen Salpetersäure hervor.

Meyer-Wildermann[6]) berichtet über seine weiteren Versuche über galvanische, durch Lichtwirkung erzeugte Ketten und schreibt über „die chemische Statik und Dynamik von reversiblen und irreversiblen Systemen unter dem Einflusse des Lichtes“. Der experimentelle Beweis für das Gesetz, nach welchem die chemische Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen Systemen bei konstanter Temperatur, wenn das Gleichgewicht durch Licht verschoben wird, ferner das chemische Gleichgewicht solcher Systeme im Lichte wie im Dunkeln dem Massenwirkungsgesetz gehorchen, wird erbracht, ferner gefunden, daß die vom Lichte während der Reaktion geleistete Arbeit (nicht aber die Geschwindigkeit der Reaktion) der Intensität des Lichtes direkt proportional ist.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 550 (1907). — [2]) Ber. d. deutsch. physikal. Ges. 5, 753 (1907). — [3]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1907, S. 123. — [4]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. 1907, S. 109. — [5]) Photogr. Korresp. 1907, S. 538. — [6]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 59, 553, 703 (1907) und 60, 70 (1907).



Die chemischen Vorgänge in Gasen unter der Einwirkung von ultravioletten Strahlen studierten D. L. Chapmann, S. Clodwick und J. E. Ramsbottom[1]) in der Weise, daß sie die in Quarzröhren eingeschlossenen Gase in eine Quecksilberdampflampe einschlossen.

Über einige Reaktionen im ultravioletten Lichte schreibt H. Thiele[2]). Er stellte seine Versuche mit der Quarzquecksilberlampe von Heraeus[3]) an und beobachtete die Bildung kleiner Mengen von Wasserstoffsuperoxyd bei der Belichtung von Wasser, konstatierte ferner die rasche Zersetzung von H_2O_2 und von Ameisensäure, die Beschleunigung der Bildung von Wasser aus Knallgas, von CO_2 aus einem Gemische von CO und O_2 im geschlossenen Quarzkolben, ferner die Bildung von Cl bei der Belichtung von trockener HCl und Luft und von Nitrit bei der Belichtung von KNO_3.

P. Lazarow[4]) zieht aus seinen Untersuchungen über das Ausbleichen von Farbstoffen im sichtbaren Teile des Spektrums, welche er mit diversen Cyaninfarbstoffen durchführte, den Schluß, daß die Etiolierung von der Lichtstärke vollkommen unabhängig ist, und daß im Gebiete der Absorptionsbänder die Menge des zerlegten Farbstoffes proportional der absorbierten Lichtenergie und unabhängig von der Wellenlänge derselben ist.

C. Scholl[5]) hat gefunden, daß Kreidepapier, welches mit einer entsprechend verdünnten Lösung von p-Phenylendiamin getränkt und rasch getrocknet wird, sich unter dem Einflusse der ultravioletten Strahlen blau färbt.

Über das Verhalten der photographischen Platte gegen die Dämpfe von Quecksilberchlorid stellten K. Kof und H. Haehn[6]) Studien an. Sie fanden, daß die Dämpfe des in einem geeigneten Lösungsmittel gelösten Quecksilberchlorids die photographische Platte in der Weise beeinflussen, daß man nach der Entwickelung ein weißes Bild erhält. Der durch das Quecksilberchlorid hervorgerufene Platteneffekt ist eine negative Katalyse, das Wasserstoffsuperoxyd betätigt sich bei der Entwickelung der Platte, die dessen Dämpfen ausgesetzt war, als positiver Katalysator. Wasserstoffsuperoxydbilder lassen sich ebenso wie das latente Lichtbild durch nachfolgende Einwirkung der Dämpfe einer Quecksilberchloridlösung aufheben.

Auch die Dämpfe von konzentrierter wässeriger arseniger Säure wirken wie die Quecksilberchloriddämpfe, aber weit schwächer

---

[1]) Proc. Chem. Soc. 23, 136 (1907). — [2]) Berl. Ber. 40, 4914 (1907). — [3]) Siehe unser Referat 16, 530 dieser Jahrbücher. — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 39 (1907), phys. Teil, S. 236. — [5]) Photogr. Wochenbl. 33, 921 (1907). — [6]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 60, 367 (1907).

auf die photographische Platte. Zusatz einer gewissen Menge Kochsalz zur Quecksilberchloridlösung läßt den Platteneffekt ausbleiben.

Bei Verwendung eines Gemenges von 4,2 g $HgCl_2$ und 3,8 g $SnCl_2 + 2 H_2O$ läßt sich ein schwarzes Bild auf der Platte schon nach 5 Minuten entwickeln.

Über die Sensitometrie der Entwickelungspapiere schreibt R. Kieser[1]). Er verwendet an Stelle der Scheinerschen Benzinkerze eine Osramlampe, welche auf einer 3 m langen optischen Bank 2 m von der Papierfläche entfernt angebracht wird.

Spektralanalyse, Spektrumphotographie.

Th. Lymann[2]) stellte Untersuchungen über die Durchlässigkeit verschiedener Gase für ultraviolettes Licht an. Argon, Helium und Wasserstoff, ferner Stickstoff sind in 10 cm dicken Schichten für Lichtstrahlen von mehr als $\lambda = 1030$ AE. durchlässig. Sauerstoff ist weniger durchlässig.

Die Absorption komplexer Kupferverbindungen im violetten und ultravioletten Teile des Spektrums studierte A. Byk[3]).

Den Einfluß des Druckes auf das Absorptionsspektrum von (nitrosen) Dämpfen untersuchte A. Dufour[4]) und fand, daß die Absorptionsstreifen mit zunehmendem Drucke verschwommen werden. Einige Linien behalten bei steigendem Drucke ihre Wellenlängen, bei den meisten findet aber eine Verschiebung gegen das weniger brechbare Ende des Spektrums statt.

Über die Abhängigkeit der Ultraviolettdurchlässigkeit verschiedener Gläser von ihrer chemischen Zusammensetzung stellte E. Zschimmer[5]) Versuche an. Geschmolzene Borsäure läßt bei etwa 3 mm Schichtstärke Licht bis $\lambda = 186\ \mu\mu$ gut durch. Die Durchlässigkeit sinkt bei Zusatz von Natrium- oder Kaliumoxyd, ersteres wirkt in dieser Beziehung stärker als letzteres; so kann z. B. durch viel Natriumoxyd die Durchlässigkeit bis $\lambda = 275\ \mu\mu$ gedrückt werden. Borsaures Baryum ist durchlässiger als Zinkborat (bis $\lambda = 231$ gegen 246), noch stärker wirkt Zusatz von Tonerde zum Borsäureglas und besonders stark Bleioxyd; solche Gläser lassen Licht nur bis $\lambda = 346\ \mu\mu$ durch. Auf Grund dieser Versuche wurden die Uviolgläser der Jenaer Glaswerke hergestellt.

W. N. Hartley[6]) berichtet über seine Arbeit, das Verhalten der Absorptionsspektren des Benzols und seiner Homologen, sowie von Benzollösungen betreffend. Er konstatierte

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1908. — [2]) Physikal.-chem. Centralbl. 1907, S. 691. — [3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 61, 1 (1907). — [4]) Chem.-Ztg. 1907, S. 1173. — [5]) Physikal. Ztschr. 1907, S. 611. — [6]) Ibid. 8, 81 (1907).



im Dampfspektrum des Benzols zahlreiche Banden. Benzol zeigt bei 100°, 25° und 12,5° die gleiche molekulare Masse. Die Absorptionsbanden bei 100° sind mit denen bei niederer Temperatur fast identisch. Bei den Homologen ist die Stellung der substituierten H-Atome von großem Einfluß auf die Lage der Absorptionsbanden.

Th. S. Elston[1]) untersuchte das Fluorescenz- und Absorptionsspektrum von Anthracen- und Phenanthrendämpfen. Der Genannte wies bei Anthracen drei Bänder bei $\lambda = 390$, 415 und 432 $\mu\mu$ nach, welche sich auch im Phenanthrenspektrum finden, das letztere enthält außerdem noch ein Band bei $\lambda = 360$ $\mu\mu$. Die Absorptionsspektren sind dieselben.

W. Müllermeister[2]) studierte das Absorptionsspektrum des Chlorophylls. Er fand im Reinchlorophyll Banden, bei den Fraunhoferschen Linien *F*, *G* und *h* außerdem noch fünf Banden, deren Lage gleichfalls angegeben wird. Bei Phylloxanthin wurde das Auftreten von vier Banden, bei Phyllocyanin von drei und bei Phyllotaoninäthylester jenes von vier Banden festgestellt und die Resultate mit jenen früherer Autoren verglichen.

H. Levin, U. Miethe und E. Stenger[3]) stellten bei ihren Untersuchungen über die durch die Photographie nachweisbaren spektralen Eigenschaften der Blutfarbstoffe fest, daß der Absorptionsstreifen im Violett bei $\lambda = 415$ $\mu\mu$ an den färbenden Bestandteil des Blutes der Kalt- oder Warmblütler gebunden ist, und, da er selbst in 29 Jahre altem Blute und bei Verdünnungen von 1:40000 noch photographisch im Spektrum nachweisbar ist, zum Nachweis von Blut dienen kann.

W. van der Seipen[4]) photographierte das Bandenspektrum des Zinns und gibt Messungen der Bandenköpfe.

Hemsalech und C. de Watteville[5]) empfahlen zur Herstellung der Flammenspektren von Metallen diese durch Kondensatorfunken, welche man in einem passenden Gefäße zwischen Elektroden aus den betreffenden Metallen überspringen läßt, zu zerstäuben und die Luft, welche von den feinen Metallpartikeln erfüllt ist, dem Brenner zuzuführen.

J. A. Anderson[6]) untersuchte das Absorptions- und Emissionsspektrum von Erbium- und Neodymverbindungen. Die Absorption der festen Verbindungen ändert sich mit der Temperatur; es tritt Verbreiterung und in einigen Fällen Verschiebung ein. Die im Emissionsspektrum der Oxyde auftretenden Banden gehören den Oxyden selbst an.

---

[1]) Astrophys. Journ. 25, 155 (1907). — [2]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. 1907, S. 339. — [3]) Ibid. 1907, S. 308. — [4]) Ibid. 1907, S. 69. — [5]) Compt. rend. de l'Acad. des sciences 144, 1338 (1907). — [6]) Astrophys. Journ. 26, 73 (1907).

Gallenkamp fand, daß Banden in Metallbogenspektren auftreten, wenn man in dem mittels seiner Apparate[1]) hergestellten Bogenlichte die Metallplättchen durch Wasser mittels eines Saugdochtes kühlt und kommt zu dem Schlusse, daß er diese Banden für Oxydbanden erklärt.

E. A. Kochen[2]) photographierte das Eisenbogenspektrum im Rot unter Benutzung vom Pinacyanolbadeplatten und publizierte genaue Wellenlängenmessungen von $\lambda = 5806.951$ — $\lambda = 7586.362$ AE.

Duffield[3]) studierte die Wirkung des steigenden Druckes auf das Eisenbogenspektrum. Der Druck wurde von 1 auf 100 Atmosphären gesteigert und das Spektrum zwischen $\lambda = 4000$ und $\lambda = 4500$ bei verschiedenem Druck photographiert. Dabei zeigte es sich, daß alle Linien sich mit steigendem Druck verbreitern und Verschiebungen nach Rot eintreten. Nach dem Grade der letzteren kann man drei Gruppen von Linien unterscheiden, deren Verschiebungen sich wie 1:2:4 verhalten.

Humphrey stellte gleichfalls Untersuchungen über den Einfluß hohen Druckes (41 bis 100 Atmosphären) auf das Bogenspektrum verschiedener Metalle an[4]) und gibt auch eine Beschreibung der verwendeten Apparate[5]).

P. Jeckel[6]) photographierte das Bogenspektrum des Strontiums im roten und orangegelben Bezirke. Dasselbe besteht aus Linien und Banden. Von letzteren wurden fünf Gruppen gemessen und Jeckel schreibt dieselben, da sie mit den von Eder und Valenta[7]) im Flammenspektrum gefundenen Oxydbanden nicht übereinstimmen, dem Metall zu.

J. Messerschmitt[8]) studierte das Emissionsspektrum des Selens und zwar sowohl das Spektrum im Geisslerrohre als auch das Funken-, Bogen- und Flammenspektrum. Er gibt Messungen in Tabellen und zeigt, daß das Linienspektrum im Geisslerrohre durch Einschaltung starker Selbstinduktion in das Bandenspektrum übergeht, ferner, daß die Selbstinduktion die meisten Linien des Funkenspektrums zum Verschwinden bringt und daß dieses abhängig vom Elektrodenmaterial ist. Im Bogenspektrum traten nur drei Linien auf. Das Flammenspektrum ist mit dem Geisslerrohrspektrum identisch. Im weiten Teile des Rohres trat bei letzterem ein zweites bisher unbekanntes Bandenspektrum auf.

P. Geuter[9]) untersuchte die beim Phosphor auftretenden

---

[1]) Bogenlampe mit schwingenden Elektroden, siehe Chem.-Ztg. 1907, S. 173. — [2]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. 1907, S. 285. — [3]) Proc. Roy. Soc. 79 (1907) Ser.-A., S. 597. — [4]) Astrophys. Journ. 26, 18 (1907). — [5]) Ibid. 26, 36 (1907). — [6]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. 1907, S. 322. — [7]) Beitr. z. Photochemie u. Spektralanalyse. — [8]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. 5, 280 (1907). — [9]) Ibid. 5, 1 (1907).



Emissionsspektren und zwar das Spektrum, welches im Geisslerrohre auftritt, ferner das Bogen- und Funkenspektrum.

E. Goldstein[1]) konstatierte, daß Cäsium, Rubidium und Helium zwei Linienspektren besitzen, welche Spektren keine Linien miteinander gemein haben. Das eine Spektrum ist mit dem Bogenspektrum des betreffenden Metalles identisch und kann auch durch schwache elektrische Entladungen erhalten werden, das andere wird bei starken Kondensatorfunkenentladungen erhalten.

Über „quantitative Spektren gewisser Elemente" schrieben J. H. Pollok und A. G. G. Leonard[2]). Die Untersuchungen erstrecken sich auf die Elemente Eisen, Aluminium, Chrom, Zink, Nickel, Kobalt und Silicium.

Crookes[3]) untersuchte das ultraviolette Spektrum des Ytterbiums sehr genau unter Benutzung eines sehr reinen Präparates von Urbain in Paris.

M. Cantone[4]) fand, daß das eigentliche Bandenspektrum des Stickstoffs beim Eintauchen des Geisslerrohres in flüssige Luft in das Linienspektrum übergeht. Sauerstoff emittiert in flüssiger Luft nur vier Linien.

A. Pospielow studierte die Emissionsspektra in verschiedenen Teilen des Glimmstromes[5]).

J. E. Purvis[6]) folgert aus seinen Untersuchungen über den Einfluß eines starken magnetischen Feldes auf die Spektren von Blei, Zinn, Wismut, Antimon und Gold, daß es in den Spektren auch noch so verschiedener Elemente eine Reihe von Linien gibt, welche demselben Typus angehören und in ganz gleicher Weise vom Magnetfelde abgelenkt werden.

F. Eversheim[7]) empfiehlt, die Bestimmung der Wellenlängen zum Zwecke der Aufstellung von Normalen für Wellenlängemessungen nach der Perot-Fabrischen Interferenzmethode vorzunehmen.

Künstliche Lichtquellen.

Vergleichende Versuche über Bogenlicht und Quecksilberdampflicht zu Kopierzwecken bei Chromatverfahren stellte L. Lippmann[8]) an der k. k. graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien an. Demselben zufolge ist beim Quecksilberlicht (Cooper-Hewittlampe) eine günstige Wirkung, auch im Gummidruck, als sicher anzunehmen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. physikal. Ges. 5, 321 (1907). — [2]) Astrophys. Journ. 26, 249 (1907). — [3]) Roy. Soc. Proc. 78, 154. — [4]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 16, (I), 901. — [5]) Ber. d. deutsch. physikal. Ges. 5, 333 (1907). — [6]) Proc. Camb. Phil. Soc. 14, 214 (1907). — [7]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. 5, 152 (1907). — [8]) Photogr. Korresp. 1907, S. 290.

Die Quecksilberbogenlampen senden ein Licht aus, welches einen großen Mangel an roten Strahlen aufweist. Um diese für Beleuchtungszwecke störende Eigenschaft zu paralysieren, wird empfohlen, rot fluoreszierende Farbstoffe, z. B. Lösungen von Rhodamin, Rhodaminharzsäureverbindungen u. dgl., welche vorgeschaltet werden, zu verwenden [1]).

Interessante Untersuchungen über Blitzlichtgemische stellte F. Novak [2]) an. Derselbe ermittelte Leuchtkraft und Verbrennungsgeschwindigkeit solcher Gemische. Die Resultate sind in folgender Tabelle wiedergegeben.

Gemenge von 1 g Magnesium mit	Chemische Leuchtkraft in Hefner-Meterkerzen Sek.	Verbrennungsdauer Sek.
3/4 g Kaliumpermanganat . . .	173 000	0,12
1 „ Kaliumnitrat	30 000	0,07
1 „ Baryumnitrat	60 000	0,07
1 „ Strontiumnitrat	84 000	0,11
1 „ Thoriumnitrat	281 000	0,22
1/4 „ „	332 000	0,23
1/2 „ „	358 000	0,24
1 „ Zirkonnitrat	237 000	0,24
1 „ Zinknitrat	173 000	0,25
1/2 „ „	282 000	0,27
1 „ Cadmiumnitrat (schwach basisch)	399 000	0,30

J. Beuk nahm ein Deutsches Reichspatent auf „Präparate für photographische Beleuchtung“ [3]). Die Erfindung besteht in der Verwendung verschiedener nacheinander zur Wirkung gelangender Leuchtsätze, wodurch eine allmähliche Steigerung des Lichteffektes während des Abbrennens erzielt wird.

Aceton löst bereits bei Atmosphärendruck die 25 fache Menge von Acetylen, welche Eigenschaft die Acetylen Iluminating Comp. in London benutzt, um Acetylen in Form von solchen bei 10 Atmosphären gesättigten Lösungen in Stahlzylindern zu Beleuchtungszwecken in den Handel zu bringen [4]).

---

[1]) Chem. Centralbl. 1907, II, S. 1568. — [2]) Photogr. Korresp. 1907, S. 388. — [3]) D. R.-P. 190 422. — [4]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1908.

Farbenphotographie.

Als einen wesentlichen Fortschritt in der Naturfarbenphotographie muß die Einführung der Farbrasterplatten der Gebr. Lumière in Lyon, der „Autochromplatten“, bezeichnet werden. Das Verfahren zur Herstellung dieser Platten, welche mit einer einzigen Aufnahme ein farbiges Diapositiv liefern, wurde in diesen Jahrbüchern [1]) bereits beschrieben.

Die Platten werden seit Juni 1907 in den Handel gebracht. Sie bestehen aus dem auf der Glasplatte befindlichen Farbraster, dessen Filterelemente leicht durchlässige, in den Grundfarben Orangerot, Grün und Blau gefärbte Stärkekörner in sehr gleichmäßiger Verteilung bilden und auf den, durch eine Lackschicht getrennt, die farbenempfindliche Bromsilbergelatine aufgetragen ist. Die Belichtung erfolgt durch die Glasschicht und den Farbraster. Das Bild wird mit einem Pyro-Ammoniakentwickler bei Ausschluß jeden Lichtes hervorgerufen. Das reduzierte Silber wird mittels eines sauren Kaliumpermanganatbades entfernt, hierauf das nicht reduzierte Bromsilber im Licht mittels eines Amidolentwicklers geschwärzt und so das negative Bild in ein positives verwandelt, welches im durchfallenden Lichte die Farben naturtreu und brillant wiedergibt. Es folgt nun eine kurze Behandlung mit dem obigen, aber stark verdünnten Kaliumpermanganatbade, um die eventuell noch vorhandenen Entwicklerreste zu zerstören, worauf das Bild mittels einer aus Pyrogallol, Zitronensäure, Wasser und Silbernitrat bestehenden Lösung „verstärkt“ wird. Dann folgt ein Bad in 0,1 proz. Kaliumpermanganatlösung zur Entfernung des Gelbschleiers, worauf das Bild in einem sauren Fixierbade fixiert wird. Zwischen den einzelnen Operationen wird die Platte jedesmal kurze Zeit, schließlich einige Minuten gewaschen, dann rasch getrocknet und mit einem Damar-Benzollack lackiert [2]).

Gravier [3]) empfiehlt insbesonders für die Herstellung von Diapositiven den Autochromprozeß dadurch zu kürzen, daß das bei der Aufnahme unbelichtet gebliebene Bromsilber nicht reduziert wird, wogegen Wall [4]) Bedenken erhebt.

Das Verhältnis der roten zu den blauen und grünen Stärkekörnern auf der Rasterfläche der Autochromplatten wurde von E. Valenta [5]) gemessen und gleich 3:3:4 gefunden. Ähnliche Resultate erhielt Haddon. Senorferrán fand das Verhältnis von R:Bl:Gr = 3:3:4.7 [6]).

[1]) Siehe unser Referat: Bd. XIV, S. 543 (1904). — [2]) Näheres über den Autochromprozeß siehe v. Hübl: „Die Theorie und Praxis der Farbenphotographie mit Autochromplatten; 1908“. — [3]) Photorevue 9, 43 (1907). — [4]) Photogr. News 1907, p. 451. — [5]) Photogr. Korresp. 1908, S. 25. — [6]) Photography 1907, p. 540.



Le Roy empfiehlt zum Lackieren von Autochrombildern einen Damar-Mastixharz-Tetrachlorkohlenstofffirnis [1]).

E. Valenta hatte schon früher einen Damar-Tetrachlorkohlenstofflack als Negativlack empfohlen; nach den neuesten Erfahrungen des Genannten ist ein Lack, bestehend aus: Damar 2, Manilakopal 5, Tetrachlorkohlenstoff 100, am besten für diesen Zweck geeignet [2]).

Das Autochromverfahren liefert nicht nur sehr brillante naturtreue Farbenbilder, sondern es ist auch bisher das einzige in die Praxis eingeführte Verfahren, welches gestattet, in relativ kurzer Zeit mit einer einzigen Aufnahme solche Bilder herzustellen.

Die schönen Erfolge des Autochromverfahrens, welches auf einer von „Ducos du Hauron“ vor langer Zeit ausgesprochenen Idee beruht, wirkten anregend und so wird heute von verschiedenen Seiten rastlos an der Herstellung von Farbrasterplatten gearbeitet, so daß in kürzerer oder längerer Zeit einige Konkurrenzfabrikate am Markte erscheinen dürften. Angekündigt ist das Erscheinen dieser Fabrikate schon seit längerer Zeit, aber de facta ist heute [3]) nur die Autochromplatte erhältlich. Von diesen Fabrikaten ist zu erwähnen die Omnicoloreplatte von Jougla in Paris, die Farbrasterplatte von Warner-Powrie in England und diejenige der D. Raster-Gesellschaft in Berlin-Steglitz (Krayn). Der Farbraster der Omnicoloreplatte besteht aus zwei Reihen in zwei Grundfarben gehaltenen sich kreuzenden Linien in Firnisfarbe, deren Zwischenräume durch die dritte Farbe (Wasserfarbe) ausgefüllt sind. Der Farbraster von Warner-Powrie [4]) ist ein Linienraster, analog dem Jolyschen Farbraster [5]) aber viel teurer als dieser und wird auf photographischem Wege (dreimaliges Kopieren unter einem Schwarzweißraster auf Chromatgelatineschichten, Färben der Linien mit Teerfarben in den drei Grundfarben) hergestellt.

Der Kraynsche Farbraster der D. Raster-Gesellschaft in Berlin-Steglitz wird in der Weise hergestellt, daß sehr dünne in den Grundfarben gefärbte Celluloidplatten zu einem Block vereinigt und aus diesem durch geeignete Schneidevorrichtungen Films geschnitten werden, welche im durchfallenden Lichte einen in den Grundfarben gehaltenen Linienraster bilden [6]), auf den die panchromatische Emulsionsschicht gegossen wird.

Auf den Einfluß der Temperatur auf die Entwickelungsdauer der Autochromplatten macht Lumière [7]) aufmerksam. Die Zeit der Hervorrufung variiert zwischen 1½ Minuten (bei 25°), 2½ Minuten (bei 15°) und 4 Minuten (bei 10°).

---

1) Br. Journ. 1908, p. 11. — 2) Photogr. Korresp. 1908, S. 24. — 3) Mai 1908. — 4) Brit. Journ. Photogr. 1907, p. 688, 707. — 5) Siehe unser Referat: Dieses Jahrb. V, S. 542 (1895). — 6) D. R.-P. 190 560, 167 232, 167 613, 188 431. — 7) The Photogr. Journ. 47, 421 (1907).

Namias[1]) empfiehlt, um die Bildung eines MnO_2-Niederschlages durch das Kaliumpermanganatbad nach der Verstärkung und dadurch bewirkte Auflösung von Silber im sulfithaltigen Fixierbade zu vermeiden, die Platte mit einer verdünnten Oxalsäurelösung zu behandeln und vor dem Eintauchen in das Fixierbad kurz zu waschen.

Kopierversuche mit Autochrombildern auf Utopapier wurden von Wolf-Czapek[2]), v. Hübl[3]), von den Referenten[4]) u. a. wiederholt angestellt, ohne daß ein brauchbares Resultat erzielt worden wäre. Die von Smith in Vorschlag gebrachte Kopiervorrichtung zum genannten Zwecke dürfte kaum zu besseren Erfolgen führen.

Das Kopieren bzw. Vergrößern von Autochrombildern gelingt, wie die Versuche von Nyblin[5]) zeigten, unter Verwendung der Camera. Die Originalplatte wird wie ein gewöhnliches Diapositiv, die zur Vervielfältigung bestimmte Autochromplatte mit der Glasseite gegen das Original, in die Kassette gelegt; außerdem ist es nötig, das Gelbfilter, wie es für die Aufnahmen verwendet wird, einzuschalten. Die Belichtungszeit ist naturgemäß eine sehr lange.

Die Struktur der Lippmannschen Photochromien untersuchte S. R. Cajal[6]). Derselbe bediente sich der in der Histologie üblichen Methode, stellte aus der Gelatineschicht Dünnschnitte her und untersuchte diese mit dem Mikroskop. Diese einfache Methode bewährte sich jedoch nur bei den größeren Wellenlängen, da bei den Photographien der kürzeren das mikroskopische Auflösungsvermögen nicht ausreichte. Bringt man jedoch die Gelatineschicht durch Behandeln mit Wasser zur Quellung, so werden die Abstände der Lamellen vergrößert und diese dadurch sichtbar gemacht. Die Ergebnisse der sehr eingehenden Untersuchungen sind im Referat nicht kurz wiederzugeben. Sie ergeben eine Bestätigung der Zenker-Lippmannschen Theorie.

A. Traube[7]) beschreibt sein Verfahren zur Herstellung von Dreifarbenkopien, welches auf der leichten Anfärbbarkeit von Jodsilber durch basische Farbstoffe beruht. Es werden dreiteilige Bilder (Silberbilder) wie gewöhnlich hergestellt, dann das Silber in Jodsilber umgewandelt, dieses gefärbt und schließlich durch Behandlung mit einem gerbsäurehaltigen Fixierbade das Jodsilber entfernt, wobei der Farbstoff in unlöslicher Form zurückbleibt und das farbige Teilbild bildet.

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1908. — [2]) Photogr. Korresp. 1907, S. 462. — [3]) Theorie und Praxis der Farbenphotographie mit Autochromplatten 1908, S. 56. — [4]) E. Valenta, Vortrag gehalten in der k. k. photogr. Ges. im Oktober 1907. — [5]) Photogr. Korresp. 1907, S. 473. — [6]) Zeitschr. f. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochemie 5, 213—245. — [7]) Atelier d. Photogr. 1907, S. 23 ff.

Farbstoffe. Optische Sensibilisatoren. Lichtfilter.

Manche Sorten hochempfindlicher Trockenplatten enthalten geringe Zusätze von sensibilisierend wirkenden Farbstoffen.

Um das Gelbfilter bei Aufnahmen mit orthochromatischen Platten entbehrlich zu machen, werden der Emulsion außer dem Sensibilisator häufig gelbe Farbstoffe zugesetzt. E. E. Burnett empfiehlt zu diesem Zwecke Naphtolgelb[1]).

Eine größere Anzahl von neueren Teerfarbstoffen verschiedener Firmen (Bayer in Elberfeld; Meister, Lucius u. Brüning in Höchst; Badische Anilin- u. Sodafabriken) prüfte E. Valenta[2]) im Anschluß an seine früheren derartigen Untersuchungen auf deren Sensibilisierungsvermögen. Von denselben ist bemerkenswert: Patentdianilschwarz EB (M., L. und Br.), gibt bei mittlerer Belichtung ein bereits von *a* bis *E* reichendes Band; ferner Azoflavin KR (M., L. und Br.), welches ein Sensibilisierungsband, das sich an die Eigenwirkung des Bromsilbers anschließt und dessen Maximum bei *Eb* liegt, gibt.

E. Valenta[3]) stellte Sensibilisierungsversuche mit diversen Farbstoffen der Cyaningruppe an und fand, daß bei Verwendung von acetonhaltigen Bädern der Vorteil der alkoholhaltigen Bäder (rasches Trocknen) gleichfalls erzielt wird, und daß so behandelte Platten Schlierenbildung, welche zuweilen bei mit Alkoholbädern sensibilisierten Platten auftritt, selbst bei großem Acetongehalt nicht zeigen.

Er empfiehlt deshalb bei Sensibilisierung von Trockenplatten mit Pinachrom, Äthylrot und Dicyanin Bäder mit 50 Proz. Acetongehalt zu verwenden.

Über die Haltbarkeit der Badeplatten schreibt E. König[4]): Pinachrombadeplatten, welche mit wässerig-alkoholischen Lösungen behandelt und rasch getrocknet werden, sind gut zwei Monate haltbar, Pinacyanolplatten sind nicht so lange haltbar. Am besten erwiesen sich zur Herstellung von Badeplatten Lumièreplatten (blaue Etikette). (Nach den Erfahrungen der Ref. bleiben mit Gemengen von Pinachrom-Pinacyanol sensibilisierte Trockenplatten, z. B. Langers „Ultrarapidplatten“, wenn kein Ammoniak verwendet wurde, 8—10 Wochen brauchbar.)

Fr. Stenger gibt Vorschriften zur Herstellung von diversen Flüssigkeitsfiltern für Dunkelkammerlampen, und zwar empfiehlt der Genannte für hochempfindliche Bromsilbergelatineplatten eine Flüssigkeit aus gleichen Teilen Tartrazinlösung (1:1000) oder besser Naphtolgelb S (By.) (1:2000) und Dahlia-

---

[1]) Engl. Patent 15561; Brit. Journ. of Photogr. 1907, p. 468. — [2]) Photogr. Korresp. 1907, S. 489. — [3]) Ibid., S. 449. — [4]) Photogr. Mitteil. 1907, S. 68.

violett BO (Badische Anilin- und Sodafabrik) (1:2500 bzw. 1:1250[1]).

Tschörner und Haberkorn[2]) empfehlen als Filterflüssigkeit bei 10 mm starker Schicht für den Bezirk $\lambda = 440—540\ \mu\mu$ folgende Lösung: Wasser 1000 ccm, Brillantsäuregrün 6 B (By.) 0,6 g, Tartrazin (By.) 0,04 g, Naphtolgrün (Meister, Lucius und Brüning) 0,12 g.

Hauberrisser verwendet als Gelbfilter bei Autochromaufnahmen Gelatineplatten, welche mit einer Lösung von 9 Tln. Rapidfiltergelb und 1 Tl. Filterrot (von den Höchster Farbwerken) gefärbt wurden[3]).

Nach Gilbert[4]) besteht das von Lumière verwendete Gelbfilter aus Methylorange, kombiniert mit Äsculin.

Fernphotographie.

A. Korn[5]) schrieb über neue Methoden der elektrischen Fernphotographie. Der Verfasser beschreibt seine neue Anordnung bei der elektrischen Fernphotographie. Die zu übertragende Photographie wird als transparenter Film auf einen Glaszylinder aufgewickelt und von Punkt zu Punkt nacheinander von dem Lichte einer Nernstlampe bestrahlt; das den Film passierende Licht fällt auf eine Selenzelle, die den, einer Akkumulatorenbatterie entnommenen und mit der Beleuchtungsstärke, d. h. der Durchlässigkeit der Photographie variablen Strom durch die Leitung zum Empfänger sendet. Im Empfänger wird das Bild des Gebers mit Hilfe des Lichtrelais und des Selenkompensators[6]) auf einem Film reproduziert, der über eine zweite mit der ersten synchron laufende Walze gelegt ist. Es soll auf diesem Wege möglich sein, Bilder vom Format 18 × 24 cm in etwa 12 Minuten gut zu übertragen.

Emulsionsbereitung, Trockenplatten.

Eine Emulsion mit Silberphosphat und Chloratzusatz wurde dem York Schwartz in England patentiert[7]). Der Genannte mischt Silbernitrat mit Alkaliphosphat bei Gegenwart von kolloidalen Substanzen (z. B. Gelatine) und fügt dann Kaliumchlorat und Citronensäure zu. Die Emulsion gibt Schichten, welche sich mit Metollösung entwickeln lassen, eventuell nach Zusatz von Natriumsulfit. Das Verfahren soll für Vergrößerungen und Negativerzeugung verwendbar sein.

---

[1]) Le Procédé 1907, p. 186. — [2]) Photogr. Chron. 1907, S. 157. — [3]) Chem.-Ztg. 1907, S. 957. — [4]) Photogr. Ind. 1907, Nr. 40. — [5]) Physikal. Zeitschr. 8, 118 (1907), durch Phys.-chem. Zentralbl. 4, 587 (1907). — [6]) Phys.-chem. Zentralbl. 4 (1907). — [7]) Nr. 9855 (1907).

Cooper und Nutall[1]) schrieben über die „Verwendung von Agar-Agar bei Herstellung von photographischen Papieren und Platten“.

Natur des latenten Lichtbildes, Entwickler, Hervorrufung des Bildes auf Trockenplatten und Papieren.

Lüppo Cramer[2]) hält das latente Bild für identisch mit Carey-Leas Photohaloid, vertritt aber die Ansicht, daß eine Verbindung von Silberhaloid mit kolloidalem Silber vorliegt.

Wie Versuche von Homolka[3]) ergeben haben, wird sowohl Indoxyl als auch Thioindoxyl durch die Substanz des latenten Lichtbildes bzw. durch einen bestimmten Anteil desselben zu dem entsprechenden Indigofarbstoff oxydiert. Der Genannte nimmt auf Grund seiner diesbezüglichen Beobachtungen an, daß die Substanz des latenten Bildes ein äquimolekulares Gemenge von Silberperbromid und Silbersubbromid darstelle.

P. Schloemann[4]) untersuchte den Einfluß verschiedener Gase auf das Zustandekommen des latenten Bildes; er konnte sowohl bei Verwendung trockener als auch feuchter Bromsilbergelatineplatten keinen Unterschied zwischen den in Sauerstoff oder Luft gegenüber den in Stickstoff belichteten Platten konstatieren.

E. Demole[5]) stellte Versuche über die Einwirkung schwacher Oxydationsmittel auf das latente Bild an. Der Genannte konstatierte, daß, wenn man eine exponiert gewesene Platte einige Minuten der Einwirkung einer Kaliumferricyanidlösung aussetzt und dann das Bild bei weißem Licht mit einer Hydrochinon-Sulfitlösung entwickelt, ein positives Bild erhalten wird. Als Erklärung dieses Vorganges nimmt Demole die Oxydation von Ag_2Br zu einem Oxybromid, AgOBr, an, welche Verbindung unter der gemeinsamen Wirkung von Licht und Entwickler schwerer als das unveränderte Bromsilber reduzierbar ist.

W. Scheffer[6]) stellte mikrophotographische Aufnahmen des Bromsilberkornes in verschiedenen Stadien der Bildentwickelung her. Es zeigte sich, daß zu Beginn der Entwickelung von einzelnen Körnern feinere, kürzere oder längere fadenförmige Gebilde (Keime) ausgehen, welche im Verlauf der Entwickelung zu mehr oder weniger klumpigen Gebilden werden, die auf den Ausgangskörnern aufsitzen und dieselben häufig umwachsen.

---

[1]) Brit. Journ. Phot. 1908, p. 79. — [2]) Zeitschr. f. Chem. d. Kolloide 1907. — [3]) Photogr. Korresp. 1907, S. 55 u. 115. — [4]) Zeitschr. f. wiss. Chem. 1907, S. 183. — [5]) Compt. rend. d. l'Acad. d. Sciences **144**, 565 (1907). — [6]) Photogr. Korresp. 1907, S. 233 u. 389.

W. Scheffer unterscheidet in der belichteten Schicht auf Grund seiner Untersuchungen: 1. Ausgangskörner, welche in ihrer Umgebung Keime haben, die Ausgangspunkte der Entwickelung bilden; 2. Lösungskörner, welche keine Keime zeigen und sich bei der Entwickelung teilweise oder völlig auflösen; 3. Entwickelte schwarze Körner. Die Löslichkeit der Lösungskörner im Entwickler hängt von der Belichtung ab.

Homolka[1]) folgert aus seinen Versuchen mit Indoxyl bzw. Thioindoxyl zu entwickeln (s. oben), daß auf einer bis zur Solarisation überlichteten Trockenplatte die beiden latenten Bilder, das Silberperbromidbild und das Silbersubbromidbild, der Solarisation nicht verfallen. Die Menge der beiden Bestandteile des latenten Bildes nimmt bei steigender Belichtung stetig zu und zwar auf Kosten des in der Schicht enthaltenen Bromsilbers. Entwickelt man nun die beiden latenten Bilder einer übermäßig belichteten Trockenplatte, so entsteht ein Solarisationsnegativ nicht durch Umkehrung des Per- und Subbromidbildes, sondern durch den Mangel an chemisch entwickelbarem Bromsilber, aus welchem das entwickelte Silberbild hervorgehen soll. In dieser Abnahme des Bromsilbervorrates erblickt der Verfasser die Ursache der Solarisation.

Triamidobenzol und .Triamidotoluol bzw. deren salzsaure Salze entwickeln das latente Bild auf Bromsilbergelatineplatten bereits mit Sulfat allein (ohne Alkali) kräftig. Das Triamidotoluol übertrifft das Benzolderivat bedeutend, wie E. König und O. Staehlin[2]) konstatierten. Weitere Untersuchungen der Genannten bezüglich der Homologen anderer, vom Benzol sich ableitender Entwickler gegenüber den entsprechenden Toluolderivaten ergab als allgemeine Regel, daß das Entwickelungsvermögen eines Benzolderivates, welches die nötigen zwei entwickelnden Atomgruppen enthält, durch den Eintritt von CH_3-Gruppen in den aromatischen Kern gesteigert wird. Die Wirkung der CH_3-Gruppe ist besonders stark, wenn dieselbe in Orthostellung zu einem Hydroxyl tritt.

Fr. Menter[3]) verwendet Amide der Mono-, Di- und Trioxybenzoësäuren oder deren Halogensubstitutionsprodukte als Entwickler, und zwar kommen hierbei die Amide der Monooxysäuren, bei denen eine OH-Gruppe zur Säuregruppe in o- oder p-Stellung sich befindet, ferner die Amide der Dioxybenzoësäuren, bei denen zwei Hydroxylgruppen zu einander in p-, die Säureamidogruppe zu einer von ihnen in o-Stellung sich befindet oder umgekehrt in Betracht. Das Amid der Trioxy-

---

[1]) Photogr. Korresp. 1907, S. 167. — [2]) Eders Jahrb. 1907, S. 52. —) D. R.-P. 192741; Rep.: Chem.-Ztg. 1908, S. 28.

benzoësäure oder das Gallamid zeichnet sich durch besonders kräftige Entwicklereigenschaften aus.

M. Papazoglou[1]) fand, daß der Amidolentwickler durch Zusatz von Zucker und Alkohol gut haltbar gemacht werden kann. Ein gebrauchter derartiger Entwickler soll nach 4 Tagen offenen Stehens an der Luft noch verwendbar sein.

A. und L. Lumière und A. Seyewetz[2]) studierten eine Anzahl von Verbindungen der das latente Bild entwickelnden Basen mit schwefliger Säure in ihrer Verwendung als Entwickler.

Das betreffende p-Amidophenolpräparat entspricht der Zusammensetzung:

$$10\left(C_6H_4{}^{OH}_{NH_2}\right) + SO_3H_2;$$

das Methylparamidophenolpräparat der Formel:

$$6\left(C_6H_4{}^{OH}_{NH(CH_3)}\right) + SO_3H_2;$$

das p-Phenylenpräparat:

$$9\left(C_6H_4{}^{NH_2}_{NH_2}\right) + SO_3H_2.$$

Also hat man es in allen diesen Fällen mit Additionsprodukten zu tun. Dieselben sind gut haltbar und haben ähnliche entwickelnde Eigenschaften wie die betreffenden Basen selbst. Die Löslichkeit der aus Methyl-p-Amidophenol hergestellten Verbindung gestattet es, mit dieser Substanz durch einfachen Zusatz von Natriumsulfit Entwickler herzustellen.

Selbst entwickelnde Platten stellt Bolas[3]) nach dem englischen Patent Nr. 24667 (1907) durch Aufbringen der Entwickler auf die Plattenrückseite her.

A. und L. Lumière und A. Seyewetz[4]) wiesen nach, daß bei der Entwickelung von unexponierten Platten gegenüber exponierten Platten die Schleierbildung früher auftritt und erklärten dies durch das Entstehen von Bromalkali, welches schleierwidrig bei der Entwickelung wirkt.

Den Einfluß des Wassers und der Entwicklerlösungen auf die Lichtempfindlichkeit der photographischen Bromsilberschichten studierten die Gebrüder Lumière und Seyewetz[5]). Die Genannten gelangten zu folgenden Resultaten:

Bromsilbergelatineplatten unterliegen einem Empfindlichkeitsverlust, wenn sie mit Wasser oder einer Entwicklerlösung imprägniert

[1]) Photorevue 1907, durch Photogr. Chron. 1907, S. 259. — [2]) Photogr. Chron. 1907, S. 197. — [3]) Brit. Journ. Photogr. 1907, p. 909. — [4]) Photogr. Chron. 1907, S. 177 u. 218. — [5]) Bull. de la Soc. française 1907, p. 264.

niert sind. Der Empfindlichkeitsverlust ist verschieden je nach der Plattensorte, für Gelb und Grün ist derselbe am größten.

M. Monpillard[1]) gibt Messungen des Silberkorndurchmessers von Negativen, welche mittels des nassen Kollodionverfahrens hergestellt wurden. Nach diesen Messungen ergibt die Jodierung mit Jodammonium das feinste Korn. Der Korndurchmesser des Silberbildes beträgt in diesem Falle je nach der Entwickelung 1,4—1,7 Mikron gegen 3 Mikron bei Verwendung von Bromsilbergelatine.

Kopierverfahren mit Silbersalzen.

Ein goldhaltiges selbsttonendes Auskopierpapier stellt S. C. Poulsen[2]) in der Weise her, daß er Goldchlorid nebst einem Anilinfarbstoff in eine silberhaltige Auskopieremulsion bringt, welche einen Teil des Silbers als Cyanid oder Sulfocyanid enthält. Das Papier wird durch Eintauchen in Salzwasser getont.

J. Bartlett[3]) empfiehlt die Verwendung von Uranentwickelungspapier. Zur Herstellung solcher Papiere wird Rohpapier nach vorhergegangener Nachleimung mit einer Lösung von 3 g Gelatine in 1000 ccm Wasser, welche mit einer solchen von 4 g Kalialaun und 0,5 g Oxalsäure in 300 ccm Wasser vermischt wurde, präpariert.

Das so behandelte getrocknete Papier wird auf einer Lösung aus 10 g Silbernitrat und 140 g Urannitrat in 250 ccm Wasser schwimmen gelassen (3 Minuten). — Nach der Belichtung unter einem Negativ, welche z. B. bei Gaslicht (Auerbrenner) und 20 cm Entfernung 10—30 Sekunden Zeit in Anspruch nimmt, wird es mit einem Entwickler aus Ferrosulfat 30, Weinsäure 15, Schwefelsäure 2, Glycerin 2 in Wasser 500 gelöst, hervorgerufen. $Ni(NO_3)_2$ in der Präparation wirkt schleierwidrig, setzt aber die Empfindlichkeit herab.

L. Lederer[4]) gibt Vorschriften zur Herstellung von Acetylcelluloseemulsionen für den Auskopierprozeß, welche sich von den üblichen Emulsionen für Collodion-(Celloidin-)Papier durch das Bindemittel unterscheiden.

N. Adrianow[5]) gibt eine Vorschrift zur Herstellung von Argentotyp-Papier mit Silbernitrat-, Eisenoxalat- und Oxalsäurepräparation.

van Loo[6]) verwendet folgende Vorschrift zur Herstellung einer einfachen Kalitypiepräparation: Eisenoxalat 15, Oxal-

[1]) Bull. Soc. française 1907, S. 369. — [2]) D. R.-P. 190926. — [3]) Association Belge de Photographie 1907; durch Photogr. Chron. 1907, S. 351. — [4]) D. R.-P. 191326. — [5]) Photogr. Korresp. 1907, S. 76. — [6]) Photogr. Mitt. 1907, S. 169.



säure 3, Silbernitrat 3 und Wasser 100 g. Das mit Arrowrootkleister oder Gelatine vorpräparierte Papier wird damit in der üblichen Weise bestrichen und nach dem Trocknen unter einem Negativ belichtet, bis die Halbtöne sichtbar werden. Das Bild wird mit einem aus Wasser (1000), Borax (60) und Natriumtartrat (60) bestehenden Entwickler hervorgerufen und gewaschen. Es kann mit Platin getont werden.

Verstärken, Abschwächen, Tonen und Fixieren von Silberbildern.

Zur Verstärkung von Negativen empfiehlt Blake Smith[1]), dieselben in einem Bade aus Kupfersulfat (8), Bromkalium (8), Natriumsulfit (3) und Wasser (150 g), welches mit 30 Tropfen Schwefelsäure versetzt wurde, zu bleichen, dann mit einer Lösung von Natriumsulfit (2), in Wasser (1000 g), welches mit Schwefelsäure (85 Tropfen) angesäuert wurde, drei Minuten zu behandeln, zu waschen und die Platte dann in ein Bad aus 2,5 g Silbernitrat in 150 ccm Wasser und 60 Tropfen Salpetersäure zu bringen, bis Schwärzung eingetreten ist. Dann wird gewaschen, mit einer salzsäurehaltigen Alkalichromatlösung das Bild in Chlorsilber übergeführt und schließlich dieses mittels eines Metol-Sodaentwicklers reduziert. (Einfach ist das Verfahren nicht! Anm. d. Ref.)

Zur Abschwächung von Silberdrucken eignet sich eine mit Schwefelsäure angesäuerte Permanganatlösung. Namias[2]) empfiehlt, statt der Schwefelsäure Alaun zu verwenden und zwar 2 g Kaliumpermanganat in einem Liter kalt gesättigte Alaunlösung aufzulösen. Etwaige Gelbfärbung des Bildes läßt sich durch Behandeln mit 5 proz. Natriumbisulfitlösung leicht entfernen.

K. W. Bennet gibt folgende Vorschrift zur Herstellung einer haltbaren Vorratslösung zum Abschwächen von Negativen: Natriumsulfit 10 g, Ammoniumpersulfat 50 g, Schwefelsäure 50 ccm und Wasser bis zum Volumen von 500 ccm. Diese Mischung wird zum Gebrauch mit Wasser auf 1—2 Proz. Persulfatgehalt verdünnt[3]).

R. Namias und A. Baschieri[4]) studierten die Haltbarkeit und das Verhalten einfacher und mit verschiedenen Körpern zusammengesetzter Ammoniumpersulfatlösungen. Die Genannten konstatierten, daß einfache wässerige Lösungen von Ammoniumpersulfat sich bei Ausschluß des Lichtes gut zwei Monate halten, daß dagegen Lösungen von Persulfat, welche Natriumsulfit und Schwefelsäure enthalten, wie dies von Bennet (siehe

[1]) Photo-Gazette 1907, S. 198. — [2]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1907, S. 107. — [3]) Photogr. Chron. 1907, S. 504. — [4]) Atelier 1907, S. 149.

oben) empfohlen wurde, keinen Vorteil bieten, während Zusätze von Ammoniumrhodanid in hohem Grade reduzierend auf das Persulfat wirken.

Zur Umwandlung des Silbers von Bromsilberbildern in Schwefelsilber behufs brauner Tonung werden verschiedene Verfahren in der Praxis angewendet. Man wandelt das Silberbild erst durch Behandeln mit einer 2 Proz. Jod enthaltenden 5 proz. Jodkaliumlösung in ein Jodsilberbild um, welches dann mit Natriumsulfidlösung in Schwefelsilber überführt wird. Da das freie Jod auf die Stärke im Papier reagiert, empfiehlt Namias Überführung des Silberbildes durch ein Gemisch von 2 Proz. Bromkalium und desgleichen Ferricyankaliumlösung in Bromsilber und dann mit Schwefelnatrium in Schwefelsilber. Namias empfiehlt ferner die Überführung des Silbers in Ferrocyansilber mit ammoniakalischer Ferricyankaliumlösung und dann Behandlung so gebleichter Silberbilder mit 1 proz. Natriumsulfidlösung. Für Bilder, welche eine Verstärkung vertragen, empfiehlt der Genannte eine Mischung von Bromkalium- mit Kupfersulfatlösung (beide 2 prozentig), wobei Bromsilber und Bromkupfer entstehen, welche dann, wie oben angegeben, in Schwefelmetalle überführt werden[1]). Die in der oben angeführten Weise schwefelgetonten Bromsilberbilder lassen sich in einem Thiocarbamidgoldtonbade, welches mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wurde, rötlich nuancieren. Blake Smith[2]).

Bei der Schwefeltonung von Bromsilberbildern lassen sich, je nachdem das mit Blutlaugensalz-Bromkaliumlösung gebleichte Bild mit Schwefelnatriumlösung oder Schlippeschem Salz bzw. Mischungen beider behandelt wird, braune bis rote Töne erzeugen; letztere verdanken dem Antimonsulfid ihr Entstehen[3]).

Grüne Töne auf Bromsilberbildern erzielt B. F. Munkmann[4]) durch Bleichen des Bildes mit einer aus rotem Blutlaugensalz (6), Bleinitrat (4) und Wasser (100) bestehenden Lösung, Waschen und Behandeln des Bildes mit einem Tonbade, bestehend aus Wasser (100), Salzsäure (30) und Kobaltchlorid (10).

Photographietöne auf Bromsilberbildern erhält man nach E. J. Wall[5]) durch Tonen der Bilder in einem aus Alaunnitrat (25), Ferricyankalium (10), Kaliumnitrat (25), Wasser (4800) und etwas Salzsäure bestehenden Bade; die Bilder werden in demselben schokoladebraun. Man wäscht sie gut und bringt sie dann in eine Lösung von Kupfervitriol (8), Kaliumoxalat (18) und Wasser (480).

---

[1]) Atelier d. Photogr. 1907, S. 66. — [2]) Brit. Journ. Photogr. 1908, p. 88. — [3]) Ibid., p. 48. — [4]) Photogr. Wochenbl. 1907, S. 72. — [5]) Photogr. Korresp. 1907, S. 454.

Namias[1]) empfiehlt einen Zusatz von Natriumacetat zum Chromalaunfixierbad. Ein solches Bad soll besser arbeiten als das Lumièresche Bisulfit-Chromalaunfixierbad.

Ammoniumthiosulfat ist zwar ein sehr gutes Fixiermittel[2]) und fixiert schneller als das Natriumsalz, hat aber gegenüber dem weit billigeren Fixiernatron den Nachteil, sehr zerfließlich zu sein. Die Berliner Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (und auch die Wiener Firma C. Seib) bringen ein Schnellfixiersalz in den Handel, welches aus Fixiernatron (24,8 Tle.) und Ammoniumchlorid (10,6 Tle.) besteht und in Wasser gelöst das rasch fixierende Ammoniumthiosulfat liefert[3]).

Bezüglich der Ausnutzungsgrenze der Fixierbäder bemerken A. u. L. Lumière[4]), daß man 1. nicht mehr als 100 Platten (9 × 12) in einem Liter 15proz. Fixiernatronlösung fixieren solle, 2. höchstens 50 solche Platten in einem solchen, 1,5proz. Natriumbisulfit haltigen Bade und höchstens 75 in einem Fixierbade aus 150 Fixiernatron, 15 Natronbisulfit, 5 Chromalaun und 1000 Wasser.

Über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Salze, welche beim Fixieren von Brom- und Chlorsilbernegativen entstehen, schrieben A. u. L. Lumière[5]). Die Genannten zeigten, daß der Fixierprozeß bei Brom- und Chlorsilberbildern unter sonst gleichen Bedingungen nicht zu vollständig gleichen Produkten führt, was aber an der bisherigen Regel, die Fixiernatronbäder nicht zu stark auszunutzen, wenn man ein Vergilben der Bilder vermeiden will, nichts ändert.

Granger[6]) empfiehlt zur Zerstörung des Fixiernatrons in photographischen Schichten, die fixierten Bilder abzuspülen und mit einem Bade von Permanganatlösung, 1:24000, so oft zu behandeln, bis keine rasche Entfärbung mehr eintritt. Dann wird das betreffende Bild in eine 1proz. Oxalsäurelösung gebracht und schließlich mit Wasser gewaschen.

Kopierverfahren ohne Silbersalze, Chromatphotographie.

De Ruiter nahm ein französisches Patent[7]) auf eine Kopiermethode mit Wolfram- bzw. Molybdänsalzen. Nach demselben wird Papier mit Gelatine, Eiweiß oder dergleichen überzogen und mit Lösungen von obigen Salzen, welche freie Säuren enthalten bzw. mit solchen von Molybdän-, Wolfram- oder Uransäure präpariert. Die belichteten Papiere werden mit Baryum-

---

[1]) Chem. Ind. 1907, S. 1088. — [2]) Siehe E. Valenta, Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 279. — [3]) Brit. Journ. Photogr. 1907, S. 923. — [4]) Photogr. Chron. 1907, S. 193. — [5]) Bull. de la Soc. franc. Photogr. 1907, No. 11. — [6]) Compt. rend. 144, 1017 (1907). — [7]) Franz. Pat. 380502 (1907).

oder Aluminiumacetatlösung behandelt, wodurch Unlöslichwerden an den belichteten Stellen eintritt, dann wird gewaschen. Molybdänsäure gibt die besten Resultate.

Zur Herstellung direkter Pigmentvergrößerungen bringt die N. Photogr. Gesellschaft Berlin-Steglitz ein „Bromsilberpigmentpapier“ in den Handel[1]). Dasselbe wird wie Bromsilberpapier im Vergrößerungsapparat belichtet und das Bild entwickelt. Die Entwickelung wird im geeigneten Augenblick durch Behandeln mit verdünnter Essigsäure unterbrochen, das Bild kurz gewaschen, in Kaliumbichromat-Alaunlösung gebadet, wobei die den Farbstoff und das Silberbild enthaltende Leimschicht an jenen Stellen, wo Silber vorhanden ist, gegerbt wird. Dann wird abermals kurz gewaschen und nun das Pigmentbild mit warmem Wasser entwickelt, nachdem es auf einfaches bzw. doppeltes Übertragungspapier aufgequetscht wurde. Zuletzt wird das Bromsilber aus der Schicht durch Fixieren entfernt, gewaschen usw.

R. Baerner[2]) sucht den Ozobromprozeß dadurch zu beschleunigen, daß er katalytisch wirkende Agenzien, wie Cerium-, Eisen- oder Uransalze, zur Anwendung bringt.

Dr. Quedenfeldt[3]) empfiehlt, beim Mehrfarbengummidruck statt die Farben der Gummischicht einzuverleiben, das Bild auf der chromierten Gummischicht nach dem Kopieren und Entwickeln jedesmal mit den betreffenden Farben einzustauben, wodurch sehr hübsche Effekte erzielt werden.

[1]) Das Bild 1907, Heft 10. — [2]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1908. — [3]) Photogr. Rundsch 1907, S. 201.



AUTORENREGISTER.

A.

Abderhalden, E. 236, 242, 257.
— u. Baumann, L. 237 Anm., 239.
— u. Bloch, B. 243.
— u. Deetjen, H. 258.
— u. Fischer, E. 138, 175, 240.
— u. Funk, C. 237, 244.
— u. Gigon, A. 239, 242.
—, — u. London, E. 244.
— u. Hämäläinen, J. 237 Anm.
— u. Kempe, M. 137, 242, 244.
— u. London, E. 239, 244.
— u. Michaelis, L. 256.
— u. Oppler, B. 244.
— u. Pribram, H. 237 Anm.
— u. Prym, O. 250.
— u. Rona, P. 244 Anm., 258 Anm.
— u. Sasaki, T. 237 Anm.
— u. Schittenhelm, A. 133.
— u. Strauss, E. 242.
— u. Voegtlin, C. 240.
— u. Voitinovici, A. 237 Anm.
Abegg, R. u. v. Schröder, P. 512, 513.
— u. Cumming, A. 49.
Abel, E. 41, 51.
—, R. 277.
Abels, Fr. 309.
Ach, L. u. Steinbock, H. 224.
Achelis, W. 254.
Ackermann, D. 259.
Ackermann, E. 279.
Acree, S. 146.
—, S. u. Johnson, J. 41 Anm.
— u. Nirdlinger, S. 41 Anm., 174.
Adams, Fr. u. Eve, A. 62.
Aderhold, R. † 286.
Adrianow, N. 532.
Ahrens u. Riemer 421.
Aktiengesellsch. f. Anilinfabr. 476 Anm., 477 Anm., 478 Anm., 479, 480, 481 Anm., 482, 484, 499.
Alexander, P. 197.
Allers, R. A. 241.
— u. Bondi, S. 260.
Alsberg, C. u. Levene, P., 238 Anm.
Altmann, A. 92.
Altmayer, V. u. Mayer, M. 37, 206, 307.
Amberg, S. u. Morill, W. 255.
Amberger, C. 413.
— u. Paal, C. 70.
Amblard u. Huchard 268.
Ammann u. Lindet 389.
Amseder, F. 246.
Anderson, J. A. 520.
Andes, L. E. 314.
Andrlik 367, 368.
— u. Urban 368, 369.
— u. Stanek 368, 379.
Anilinfarbenfabrik vorm. Geigy 478, 481 Anm.
D'Ans, S. 90.
Anschütz, R. 120, 128.
— u. Meyer, J. 307.
Antonow, G. 22.
Appelins u. Schall 514.
Archibald, E. H. 128.
—, Steele u. Intosh 27.
Argiris, A. 238.
Armstrong, H. 19.
Arndt, K. 5, 48, 77, 346.
Arnold, H. 414.
—, W. 279.
— u. Houben, J. 228.
Arntz, K. u. Fischer, O. 455.
Aron, H. 249.
Arrhenius, S. 8, 9.
Aschan, O. 209.
Asher, L. u. Rosenfeld, R. 248.
Atkinson, E. u. Thorpe u. Lees 431.
Atwater, W. † 286.
Auerbach, F. u. Barschall, H. 44, 153.
Austen, R. 338.
Austerweil, G. u. Berl, E. 357.
Austin, P. u. Senier, A. 450.
— u. Tanner 342.
Austrian, C. u. Jones, W. 242.
Auwers, K. 125, 157, 172, 439 Anm.
Avery, S. 383.

B.

Bader, W., Ullmann u. Labhardt 450.
—, Labhardt, H. u. Ullmann, J. 148.

Badische Anilin- u. Sodafabrik 167, 168, 180, 181, 191, 193, 360, 472, 481 Anm., 484 Anm., 485 Anm., 487, 488, 489 Anm., 490, 492, 494, 496, 496 Anm., 510, 527.
Bädeker, K. 46.
Baekeland 358.
Baerner, R. 536.
Baerwald, H. 32.
Baeyer, A. v. 125, 205, 211, 442, 443, 465.
Baier u. Neumann 279.
Baker, H. u. Bennet, A. 60.
—, H. u. M. 88.
—, Fr. 433.
Balland u. Luizet 424.
Baly, E. C. 433.
Bamberger, E. 156.
— u. Hübner, R. 127.
Bancroft, D. 56.
Bang, I. 378.
Bannister 330.
Barbier, Ph. 215.
— u. Sisley, P. 456.
Barger, G. 270.
Barkow, C. u. Herz, O. 142.
Barlow u. Pope 13.
Barnstein 297.
Barrowcliff u. Power 410.
Barschall, H. u. Auerbach, F. 44, 153.
Bartelt, K. u. Semmler, F. 188, 212, 217.
Bartlett, J. 532.
Barzaghi, C., Roggieri, P. u. Caberti, L. 509 Anm.
Baschieri u. Namias 533.
Basler Chem. Fabrik 158, 498 Anm.
Batelli, A. 18.
— u. Stefanini, A. 22.
Bates 380.
— u. Blacke 378.
Battazzi, F. 244.
Baud, E. 89.
Bauer u. Heyn 329, 343.
— u. Effront, J. 400.
—, Fr. 242.
—, H. u. Wieland, H. 157.
— u. Moser, H. 161.
—, O. 392.
—, P. 389.
Bauer, P. u. Haase, G. 388.
—, R. 464, 494.
Baumann, L. 330.
— u. Abderhalden, E. 237 Anm., 239.
Baumert, G. 277.
Baumgarten, K. A. und Lehndorff, H. 352.
Bayer, G. 249.
Bebie u. Lunge 310.
Bechhold, H. 29, 234.
Beck, E. u. Ebbinghaus, K. 23.
Becker, V. u. Nietzki, R. 454.
Beckmann 26, 64, 75, 76, 333.
— u. Dankworth 276.
— u. Junker, F. 75.
— u. Kirchhoff 27.
— u. Lockemann, G. 27, 73.
Beckurts, H. 278.
Bedson 420.
Beger 295.
—, C., Westhausser, F. u. Morgan, A. 294.
Behr, G. u. Richards, Th. 49.
Behrend 392.
v. Behring 279.
Beischlag u. Monke 416 Anm.
Belart, H. 492 Anm.
Bellars, A. E. u. Morrel, R. 131.
Bellucci, J. u. Cecchetti, C. 88.
— u. Parravano, N. 94.
Bender 306.
Benedicenti, A. 253, 464.
Benett 515.
Benk, J. 523.
Bennet, A. u. Baker, H. 60.
Bennie 322.
Bennigson u. Friedrich, K. 73.
Bent 330.
Bentley, W., Gardner, W. u. Weizmann, Ch. 457.
— u. Robinson 430.
— u. Weizmann, Ch. 459.
Benz, M. u. Willstätter, R. 145, 440, 469.
Berblinger, H. u. Scholl, R. 459.
Berdel, E. 364.
Berga, Fr. 510 Anm.
Bergdolt, B. 390.
Bergius 28 Anm.
Bergsten, C. 401.
Bergtheil, C. 463.
Berl, E. u. Austerweil, G. 357.
— u. Klaye 309, 310.
— u. Lunge 354.
— u. Rittener, A. 356.
— u. Smith 312.
Berliner, S. 154.
Berndt, G. 47.
Bernini, A. 18.
Bernouilli u. Nordmeyer 18.
Bertelsmann, W. 308.
Bertheim u. Ehrlich 89, 270.
Berthelot, D. 14, 64.
—, M. † 2, 308.
Berthier 300 Anm.
Berthold, E. u. Sachs, Fr. 444.
Bertrand, G. u. Weissweiller, G. 259.
Berwerth 327.
Bevan, Briggs u. Cross 301 Anm.
Beyer, A. u. Lee, H. 35 Anm.
Beythrin 282.
Bichel 315.
Billitzer 49, 358.
Biltz, W. 77.
— u. Zimmermann, F. 80.
Bingham 28 Anm.
Biot 416 Anm.
Birckenbach, L. 76.
Birkeland 329.
— u. Eyde 360.
Bischoff, C. A. 127, 155, 177.
— u. Fröhlich, E. 188.
Bjerrum, N. 98.
Blacke u. Bates 378.
Blanc, H. 185.
Blankenberg, F. u. Foerster, F. 90.
Blanksma, J. 426.
Bloch, B. u. Abderhalden, E. 243.
— u. Seyewetz 427.
Bloxam, W. P. 463.
— u. Perkin, A. G. 463.

Blum, S. u. Fuld, E. 259.
Blumenthal, H. u. Fischer, E. 221.
Blumer, E. 480.
Bodenstein, M. u. Fink, C. 39.
— u. Stock 39.
Bodländer, G. 357 Anm.
Bodmer u. Grandmougin 454.
Bodroux, F. u. Taboury, F. 163.
Böckmann, Fr. † 345.
—, G u. Sand, J. 106.
Boehringer, R. 448.
Böhringer u. Söhne 160, 166, 414.
Bömer 409.
Boeseken, J. 67.
Boeters, O. u. Wolffenstein, R. 360 Anm.
Böttcher 291.
Boettiger, E. u. Petzold, G. 511 Anm.
Bogajawlensky, A. und Winogradow, N. 202.
Bolas, 531.
Boldyrew, W. 246.
Bollenbach u. Curtius 427.
Bolten, W. v. 70.
Boltwood, B. 62, 63.
Boltzer 301 Anm.
Bondi, S. 250.
Borchardt, L. 243.
— u. Lange, F. 254.
Borchers 318, 338, 342.
Bordas, F. 64.
Borgmann, J. u. Faworsky, Al. 208.
Bornemann 422.
Borsche, W. 440 Anm.
— u. Lange, W. 228.
— u. Reclaire, A. 440.
Boswell, M. 166, 430.
Bottazi, F. 10.
Botti, M. 130.
Bouchonnet, A. 89.
Boudet 514, 514 Anm.
Bourion, F. 76.
Bourquelot, E. 273, 274, 370.
— u. Danjou 274.
— u. Hérissey 274.
Bradley, H. C. 260.
Bradshaw, L. u. Dixon, H. 36.
Bräunlich, F. u. Werner, A. 103.
Bragg, W. u. Cooke, W. 207.
Brahm, B. u. Neuberg, C. 242.
Brand, K. u. Zöller, H. 171, 427.
Braun, J. v. 189, 200, 220.
Braune 330.
Brauner, B. 67.
Bredford, C. u. Jenks, R. 402.
Bredig, G. 255, 308, 363 Anm.
—, Fraenkel, W. u. Wilke, E. 38, 95, 363.
— u. Ripley, P. 198.
— u. Walter 42.
Bredt, J. u. Rübel, R. 125.
Breest, F. u. Sand, J. 40.
Breuil 329.
Briem u. Strohmer 369.
—, — u. Fallada 368.
Briggs, R. V. 463.
—, S. 88.
—, S., Cross u. Bevan 301 Anm.
Brill, O. 33.
Briner, E. u. Cardoso, E. 161.
— u. Durand 35.
— u. Mettler, E. 35.
Brink, F. u. Richards, A. 71.
Brissemoret, A. 514.
Bron 35 Anm.
Bronson, H. 61.
Brought, B. 322.
Brown, A. 389.
Brown 333.
— u. Millar 391.
Browne, A. u. Shetterley, F. 84.
Bruce, J. u. Willstätter, R. 184.
Brühl, J. W. 120, 122, 203.
Brünler u. Kettler 306, 360.
Bruhns 380.
Brunck, O. 69.
— u. Tschugaeff 335.
Bruner, M. u. Tolloczko, H. 43.
Brunetti u. Sachs 432.
Brunner, E. 53.
Brunner, K. 176, 429.
Brunswig, H. 309.
Bruylants, P. 196.
Bucherer, H. 167.
—, H. Th. u. Seyde, Fr. 432, 450.
Buchiala, H. 241.
Buchner, E. u. Hoffmann, R. 396.
Buckney, F. 144.
Buddäus 343.
Buderus, H. 317.
Bueb 306 Anm.
Bülow, C. u. Weidlich, R. 201.
Bünger u. Seelhorst 287.
Bürgi, E. 76.
Bütschli, O. 260.
Bugge, G. u. Hofmann, K. 92, 95.
Buglia, G. 250.
Bumcke u. Wolffenstein 310 Anm.
Bunte 306, 307.
Burger, A. 91.
—, O. u. Hofmann, K. 89.
Burian, R. 238, 441.
Burnett, E. E. 527.
Burroughs Wellcome u. Co. 265.
Burton-Opitz, R. 248.
Busch 312 Anm.
—, M. u. Meussdörffer, E. 145.
Buschmann u. Knieriem 296.
Bushell 343.
Buskett 337.
Byk, A. 56, 519.

C.

Caberti, L., Roggieri, P. u. Barzaghi, C. 509 Anm.
Cain, J. C. 437.
Cajal, S. R. 526.
Calcagni, G. u. Parravano, N. 93.
Calvert 330.
Cambi, L. 86.
Cameron u. Ramsay 10, 61, 62.
Campbell, N. R. u. Wood, A. 11, 64.
—, W. 331.

Campbell, Knight u. Howe 334.
Candlish u. Procter 514.
Cantone 522.
Capron, G. 511.
Cardoso, E. u. Briner, E. 161.
Carles, P. 260.
Carlson 312.
—, T. u. Klason, P. 175.
Carminboeuf, H. 514.
Caro u. Frank 362.
Carpenter u. Edwards 331, 343.
Carson, C. u. Smith, A. 66.
Casella u. Co. 475 Anm., 477, 477 Anm., 480, 484, 495 Anm., 499, 500.
Cayploss 343.
Cecchetti, C. u. Bellucci, J. 88.
Cederberg u. Tschirch 275.
Cederholm 330.
Centnerszwer, M. 28.
Cew, de 301.
Chabrié, C. 75.
Chamat, K. 464.
Chapman, A. u. Whitteridge, P. 196.
Chapmann, D. L. 518.
Charante, J. M. van 176.
Chardonnet, de 311, 311 Anm.
Charles 342.
Charitschkoff 416, 420, 422.
Chassevant 277.
Chattaway, F., Cohen, E. u. Tombrock, W. 48.
Chazel 426.
Chemical Society of London 124.
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron 357, 358, 471 Anm., 478 Anm., 479, 599.
Chemische Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer 474.
Chemische Fabrik von Heyden 262, 266.
Chemische Fabrik Schering 266.
Chemische Fabrik Weiler-ter Meer 482.
Chéneveau, C. 24.
Chikashige, M. 73.
Chodat, R. u. Pasmanik, J. 257.
Christensen 272, 342.
Chwala, A. u. Friedländer, P. 495 Anm.
Ciamician, G. u. Silber, P. 173.
Ciussa, R. 145.
Claassen 375, 376.
Claessen, C. 165, 314.
Clapp, S. K. u. Osborne, Th. 237 Anm.
Clarage 330.
Clarke, T. u. Hurtley, W. 249.
Cleaverley, L. u. Dunstan, A. E. 450.
Clemm, Ad. 357.
Clodwick, S. 518.
Cloëtta 275.
Clonon, O. u. Underhill, F. 252.
Cloud 341.
Coates, J. E. u. Orton, K. J. 438.
Coehn, A. 54, 77.
— u. Hecker, H. 516.
— u. Jacobsen, C. 51, 69.
Cohen, E., Chattaway, F. u. Tombrock, W. 48.
— u. Hodsmann 429.
— u. Tombrock 50.
Cohnheim, O. 239.
Coles, C. 342.
Colombano, A. 440 Anm.
— u. Leonardi, B. 441.
Colsen, A. 91.
Colvocoresses 334.
Combes, R. 451.
Compton, A. u. Senier, A. 450.
Concern Bad. Elberfeld-Agfa 361.
Cone, L. u. Robinson, C. 162.
Cook, A. N. 180.
Cooke, W. u. Bragg, W. 207.
Cooper u. Nutall 529.
Cotton, A. u. Muton, H. 30.
Couriot u. Meunier 303.
Court, G. u. Pictet, A. 223.
Cox 303 Anm.
— u. Lennox 323.
Crafts, J. 174.
Crane, J. u. Joyce, C. 196 Anm.
Crapheris, M. u. Sachs, F. 123.
Crea, R. u. Wilson, A. 77.
Crede u. Goris 276.
Cremer u. Wedding 329.
Crocker, J. 41 Anm.
Crookes 522.
Croner u. Seligmann 282.
Cross, C. u. Bevan, E. 504.
—, — u. Briggs 301 Anm.
Crudden, F. 251.
Cumming, A. u. Abegg, R. 49.
Curie, S. 61.
Curtius, Th. u. Bollenbach 427.
—, Darapsky u. Müller, E. 23.
Cushman 330.
Cuthbertson u. Metcalfe 15.

D.

Daly, R. 165.
Damm, F. u. Krafft, F. 80.
Danaila, W. u. Liebermann, C. 446.
Daniel, M. u. Kahlenberg, L. 50.
Danielewski, A. 243.
Dankworth u. Beckmann 276.
Danneel 47.
Dannerth 432.
Darapsky, A. 200, 223, 316.
—, A., Müller, E. u. Curtius, H. 223.
Dario 330.
Darmstädter, F. 171, 473.
Daude 374.
David, H. 507.
Davis 32.
—, G. u. Dehn, W. 163.
—, O. 81.
Day u. Harrison 343.
Decker, J. 514.
—, H. u. Fellenberger, Th. v. 462.
Deer 378.
Defacqk, E. 86.
Dehn, W. u. Davis, G. 163.

Delacre, M. 156.
Delbrück, M. 394, 395.
— u. Hayduck, F. 399.
Dellwik-Fleischer 305.
Demierre, H. u. Dutoit, P. 163.
Demjanow, N. 184.
Demole, E. 529.
Dennis, L. u. Isham, H. 83.
Dennstedt 277.
— u. Hassler 306.
Densdorff, O. u. Vongerichten E. 224.
Deutsche Sprengstoff-Akt.-Ges. 162.
Deventer, van 78.
Dewar, J. 61.
— u. Jones, H. 92.
Dickhut u. Liebermann 464.
Dieckmann, W. u. Kämmerer, H. 124.
Dieffenbach, O. 353, 474, 474 Anm.
Diels, O. 116.
Diesbach, H. v. u. Einhorn, A. 170 Anm.
Dietz 332.
—, H. 256.
—, R. 348.
—, W. 175.
Dimroth, O. 145, 200 Anm., 221, 439.
—, Eble, M. u. Gruhl, W. 222.
— u. Hartmann, M. 157, 439.
— u. Merzbacher, S. 222.
— u. Schmädel, W. 428.
Dinner u. Reverdin 425.
Ditmar, A. 161.
Ditz, H. 504.
Dixon, H. u. Bradshaw, L. 36.
Döbner, O. † 144, 186.
— u. Schmidt, G. 187.
Doeltz u. Graumann 332, 3:6.
— u. Mostowitsch 338.
Donath, H. 257 Anm.
Donau, J. u. Emich, F. 437.
Donselt, W. u. Rothenbach, F. 401.
Dorner, G. 255.
Doth 301 Anm., 503 Anm.
Drabble u. Nierenstein 515.
Dreaper 503 Anm.
—, W. u. Wilson, A. 506.
Drees, M. 322.
Drenckmann, B. † 366.
Dreyer, G. u. Hanssen, O. 238, 249.
Drucker, K. 6.
— u. Kohlrausch 47.
Dubsky, J. u. Werner, A. 100.
Duclaux, J. 30.
Ducos du Hauron 525.
Duffield 521.
Dufour, A. 519.
Dumanski, A. 47.
Dunstan, A. E. u. Hilditch, Th. P. 450.
— u. Cleaverley, L. 450.
Durand u. Briner 35.
Dutoit, P. u. Demierre, H. 163.

E.

Earp, R. A. 513, 515.
Ebbinghaus, K. u. Beck, E. 23.
Eble, M., Dimroth und Gruhl, W. 222.
Eckhardt, F. 389.
Eder u. Valenta 521.
Edner u. Tschirch 275.
Edwards u. Carpenter 331, 343.
Effront, J. 403.
— u. Bauer 400.
Egermann, B. 327.
Ehrenfeld, R. 82.
Ehrenstein, S. v. 377.
Ehrenwerth, v. 324.
Ehrlich, E. 241, 369, 379.
— u. Bertheim 89.
— u. Kolkwitz 376.
—, F. 134, 398.
—, P. u. Bertheim 270.
—, R. u. Kremann, R. 23.
Eibner, A. 437.
Eichengrün 301 Anm.
Eichhoff 328.
Eickmann u. Holde 422.
Einhorn, A. u. Diesbach, H. v. 170 Anm.
Eisner, F., Ruff, O. und Heller, W. 75.
Eitner 513, 515.
Ekenstein, W. A. van u. Blanksma, J. 245.
Elektrochemische Werke Bitterfeld 472 Anm.
Ellinger, A. u. Flamand, C. 137, 241.
Ellrodt, G. 400.
Elsner, F. 277, 284.
Elster u. Geitel 12.
Elston, Th. S. 520.
Elworthy u. Williamson 306.
Embden 254.
—, G., Lüthje, H. u. Liefmann, E. 248.
Emde 268, 272.
Emich, F. u. Donau, J. 437.
Emmert, Br. 183.
Engel, F. u. Ljubimow, P. 403.
Engelhardt 328.
Engler, C. 303, 417.
— 415 Anm., 416.
— u. Rosner 419.
Erban, Fr. 510 Anm.
— u. Mebus, A. 439, 511.
Erdmann, H. 60, 91.
— u. Huth 192.
Erlandsen, A. 246.
Erlbeck 373.
Erler u. Ley 428.
Escard 338.
Eucken, R. 53.
Euler, H. 255, 257 Anm.
Eve, A. u. Adams, Fr. 62.
Everding, H. 318.
Eversheim, F. 522.

F.

Faber 371.
Fahrion 512, 513.
Falcke, V. 37.
—, Semiller, H. u. Schenck, R. 84, 330.
Falckenstein, C. V. v. 357.
Falk, K. u. Nelson, J. M. 463.
Falkmann, O. 321, 323.
Fallada, O. 371.
—, Briem u. Strohmer 368.

Fallada, O. u. Strohmer 373.
Farbenfabrik Bayer u. Co. 154, 161, 180, 217, 262, 264, 265, 361, 474, 475 Anm., 478 Anm., 479, 480, 480 Anm., 483, 485, 486, 487, 489, 490 Anm., 491, 509, 510, 527.
Farbwerke L. Durand 482, 483.
Farbwerke Meister, Lucius u. Brüning 160, 193, 474 Anm., 480, 482 Anm., 485 Anm., 486, 486 Anm., 487 Anm., 491, 496, 498 Anm., 499, 527.
Farmer u. Silberrad 313.
Fawns 318.
Faworsky, Al. 128.
— u. Borgmann, J. 208.
Fecht, H. 187.
Fedotieff 356.
Feist, K. 271.
Feldhaus 312.
Fellenberg, Th. v. 123.
— u. Decker, H. 462.
Fenner u. Neumann 342.
Ferchland, P. 358.
Fernbach, A. u. Wolff, J. 391.
Fetzer, K. u. Wedekind, E. 85.
Fichter, F. 83, 448.
—, Fr., Fröhlich, J. u. Jalon, M. 467.
Fiederer u. Weinland, R. 86.
Filipowsky, S. u. Trepka, E. 509 Anm.
Finger, H. 191.
Fingerling, G. 295.
— u. Grombach 286.
Fink, C. 355.
— u. Bodenstein, M. 39.
Finke 410.
Fischer, A. 266.
—, E. 121, 123, 125, 132, 229, 232, 236, 241, 274, 501.
— u. Abderhalden, E. 138, 175, 240.
— u. Blumenthal, H. 221.
— u. Jacobs, W. 136.
— u. Raske, K. 132.
Fischer, E. u. Schenkel, J. 241.
—, F. 35.
— u. Marx, H. 65.
—, H. W. 30.
—, H. u. Manchot, W. 86.
—, K. u. Gruenert, O. 282.
—, O. u. Arntz, K. 455.
— u. Römer, R. 455.
Fittig, R. 124.
Fitzgerald, F. 83.
Flamand, C. u. Ellinger, A. 137, 241.
Fleischmann, F. u. Haber, F. 76.
Fleitmann 335.
Flürscheim 427.
Fölsche 373.
Foerster 80.
—, F. u. Blankenberg, F. 90.
Förster, F. u. Jacoby, H. 38, 363.
Folin 254, 255.
Foote u. Levy 28.
Forcrand, R. de 79.
Fosse, R. 127, 178, 444.
Foth, G. 390.
Fourneau, E. 272.
Frabot u. Jean 515.
Fränkel, S. 118.
—, W. 198.
—, Wilke, E. u. Bredig, G. 38, 95, 363.
Franchini, G. 246.
Francis, F. 164.
Frank 305, 313.
— u. Caro 362.
—, H. 514.
—, P. u. Rosenheim, A. 97.
—, W. u. Kaufmann, H. 200.
Frank-Kamenetzky, A. 402.
Franke, H. 514, 515.
Frankl, E. u. Wegscheider, R. 200.
Franklin, E. 108, 120.
Franzen, H. 432.
— u. Stieldorf, P. 441.
Fraser 327.
Frazer, S. u. Morse, H. 19.
Fredenhagen 13, 65, 71.
Freimann, H. u. Grandmougin, E. 441.
Freise 320.
Fremont, G. 353.
Frese, H., Schneiderwind, W. u. Meyer, O. 372.
Fresenius, W. u. Härtel, F. 282.
Freund, E. 243.
—, M. u. Mayer, F. 271.
— u. Speyer 272.
— u. Wirsing, A. 464.
Freundlich, H. 31, 234.
— u. Losew, 32 Anm., 506.
Frevert, H. 34.
Friedenthal, H. u. Magnus, W. 235.
Friedheim, C. u. Keller, F. 88.
Friedl, A., Weizmann, Ch. 459.
—, — u. Wyler, M. 448.
Friedländer, P. 294, 466.
— u. Chwala, A. 495 Anm.
— u. Laske, V. 429, 496 Anm.
—, R. 470.
Friedrich, R. 335.
— 330, 338, 343.
—, K. 73.
— u. Bennigson 73.
Fritsch, R. u. Lippmann, E. 458.
Fritsche, G. 400.
Frobenius, O. u. Hepp, E. 457.
Fröhlich, A. u. Werner, A. 103.
—, E. u. Wedekind, E. 143.
— u. Bischoff, C. 188.
—, J., Fichter, Fr. u. Jalon, M. 467.
Fromm, E. u. Höller, H. 121.
Fuchs, K. u. Küster, W. 249.
Fühner, H. u. Neubauer, E. 249.
Fuld, E. 250.
— u. Wohlgemuth, J. 250.
— u. Blum, L. 259.
Fulton 319.
Funk, C., Abderhalden, E. 237.
—, — u. London, E. 244.

Fürth, O. v. 249, 470.
— u. Scholl, E. 245.
Fussgänger 511 Anm.

G.

Gabel, W. 372.
Gabrer u. Werner 98.
Gadamer 270.
Gaillard, A. 354.
Gain, G. 89, 90.
Galimard, J. u. Lacomme, L. 236.
Gallenkamp 521.
Ganswindt, A. 501.
Gardner, W., Weizmann, Ch. u. Bentley, W. 457.
Garelli, F. 513.
Garute, V. u. Pelet, L. 437.
Gattermann 118, 429.
Gaus, R. 374.
Gautier, A. 125.
Gautsch, E. u. Hüfner, G. 248.
Gawalowski 384.
Gazdar, M. 433.
Geerling, P. 379.
Gehrke u. Reichenheim 12.
Geilenkirchen 327.
Geitel, H. 64.
— u. Elster 12.
Gelmo, G. u. Suida, W. 505 Anm.
Georgievics, G. v. 424.
Gerber, E. 280.
Gerum, S. u. Paal, C. 43, 170.
Gesellschaft für chemische Industrie 497 Anm., 498 Anm., 511.
Getman, F. 23.
Geuter, P. 521.
Gewin, J. A. 258.
Gialdini, C. 93.
Gianoli, G. 502, 503.
Giesel, F. 63.
Gigon, A. 257.
— u. Abderhalden, E. 259.
—, — u. London, E. 244.
—, — u. Strauss, E. 242.
Gilbert 528.
Gimel u. Pique 400.
Ginsberg, W. 253.
Gioffredi, C. 252.
Girard 310.
Gladstone u. Tribe 179.
Glaessner, K. 250.
Glahn, W. u. Zincke, Th. 436.
Glasenapp 364.
Glassmann, B. 87, 96, 97.
Glassner, A. u. Suida, W. 506.
Glikin, W. u. Otolski, S. 246.
—, J. u. Meyer, R. 448.
Glimm, E. 388.
Glover, W. u. Hantzsch, A. 204 Anm., 435.
Glücksmann, G. 512, 513, 514, 515.
Gnehm, R. u. Schindler, A. 467 Anm.
— u. Schoenholzer, A. 467.
— u. Walder, E. 467.
Goerens 329.
— u. Stadler 329.
Gössling, W. 191.
Goldberg, J. 182, 473.
— u. Niemerowsky, M. 449.
Goldschmidt, H. 120, 181, 218.
— u. Scholz, V. 41 Anm., 173.
—, M. 92, 158, 472.
Goldschmiedt, G. 73, 435.
Goldstein, E. 13, 522.
Gomberg 211, 443.
Gomolka, Fr., Heynemann, H. u. Stock, A. 38.
Gonnermann 374.
Goodmann, E. 250.
Goodwin u. Sosmann 49.
Gordon 337.
Gore, H. C. 404.
Gorke, H. u. Ley, H. 437.
Gorsline, E. u. Tingle, S. 199.
Gossage, F. † 405.
Gottlieb, R. u. Stangassinger, R. 251.
Gowland 341.
Gräbe, C. 230.
Graeger, F. 379.
Grand u. Pelet 506.
Grandmougin, E. 301 Anm., 441 Anm., 502, 504.
— u. Bodmer, 454.
Grandmougin, E. u. Freimann, H. 441.
Granger 535.
Grau 325.
—, A. u. Russ, F. 35 Anm., 78, 362.
Graumann 336.
— u. Doeltz 332, 336.
Gravier 524.
Green u. Perkin 309 Anm.
—, A. G. u. King, P. E. 446.
Greene u. Gregor 328.
Gregor u. Greene 328.
Greinacher 12.
Greiner, W. 324, 377.
Grélot, P. 279.
Grimme, Cl., Hörlein, H. u. Knorr, L. 139.
Grönwall 328.
Gröper, M. 87.
Grombach u. Fingerling 286.
Grosse-Bohle 278.
Grossmann, H. 68.
— u. Schuck 335.
— u. Schück, B. 95.
Grün u. Theimer 407, 409.
— u. Schacht 408.
Grüneberg, H. u. Stock, A. 83.
Gruener, H. 66.
Gruenert, O. u. Fischer, K. 282.
Grüssner u. Hazura 412.
Grube, K. 244.
Gruber, M., Lehmann, B. u. Paul, Th. 277.
Gruhl, W., Dimroth u. Eble, M. 222.
Gürtler u. Tammann 335, 343.
Guertler, W. 45, 331.
Guillet, L. 319, 331, 335.
Guinchant 27.
Gutbier, A. u. Woernle, M. 108.
— u. Zwicker, H. 87.
Guth, J. 128, 408.
Gutmann, A. 281.
Gutt, J. u. Zelinsky, N. 154, 187.
Gutzeit, E. 286.
Guye 14.
Guyot, A. 444.
— u. Haller, A. 444.

H.

Haack, E. 402.
Haase, G. u. Bauer, P. 388.
Haber, F. u. Fleischmann, F. 76.
— u. König, F. 35, 362.
— u. Maitland, W. 51.
— u. Oordt, van 34.
— u. Rossignol, R. 34.
Haberkorn u. Tschörner 528.
Haddon 524.
Hämäläinen, Y. 237 Anm.
Härtel u. Fresenius 282.
Haeussermann, C. 310 Anm.
Hafner 281.
Hahl, H. u. Tafel, J. 169.
Hahn, O. 63.
Haitinger, L. u. Lang, V. v. 72.
Hall 420.
Haller, A. 412.
— u. Guyot, A. 444.
—, R. 508.
Hann, J. 6.
Hansen, E. 281, 393.
Hanssen, O. u. Dreyer, G. 238, 249.
Hantzsch, A. 28, 149, 206, 433, 435, 436 Anm.
— u. Caldwell, K. S. 47.
— u. Glover, W. 204 Anm., 435 Anm.
— u. Hibbert, H. 162.
— u. Oechslin, J. 154.
— u. Scholtze 434 Anm.
Hardy u. Tarbowriech 412.
Harras, H. 501.
Harkort 330.
Harrington 343.
Harries, C. 65, 410.
— u. Tank, L. 185.
— u. Himmelmann, A. 217.
— u. Kircher, K. 217.
— u. Temme, P. 154.
Harris, Is. u. Osborne, Th. 237 Anm.
Harrison u. Day 343.
Hart 303 Anm.
Hartley, W. N. 519.
— u. Hedley, E. P. 433.
Hartmann, M. u. Dimroth, O. 157, 439.
Haslinger, C. 465.
Hassler u. Dennstedt 306.
Hasslinger, v. R. 46.
Hauberisser 528.
Hauser, O. 92, 97, 98.
Hausmann u. Zaloziecki 302 Anm., 410, 421.
Hauth u. Windaus 411.
Hay, J. G. u. Meldola, R. 438.
Hayduck, F. 395.
— u. Delbrück, M. 399.
Hazura u. Grüssner 412.
Heathcote 51, 330.
Hechler u. Schmidt, G. C. 46.
Hedin, S. G. 259.
Hedley, E. P. u. Hartley, W. N. 433.
Heermann, F. u. Ristenpart, E. 502.
Heinke, J. L. 504.
Heintze 363.
Heinzelmann, G. 393, 394.
Helbig, D. 360.
Heller, G. 491.
— u. Noetzel, O. 441, 465.
—, L. 502.
—, Eisner, F. u. Ruff, O. 75.
Helouis 330.
Hemsalech u. Watteville, C. de 520.
Hendersen, L. J. 34.
—, P. 50.
Henneberg, W. 395, 400.
— u. Stiegeler, H. 400.
Henning u. Holborn 306.
Henri 257.
Henry, L. 126 Anm., 155.
Henze, M. 260.
Hepp, E. u. Frobenius, O. 457.
Heraeus 518.
Hermann, H. 364.
Hérissey 274.
— u. Bourquelot 274.
Herold, V. u. Sachs, F. 216.
Hérouth 327.
Herrmann 275, 377.
Herz, O. u. Barkow, C. 142.
—, W. 5, 79.
— u. Anders, G. 25.
— u. Mylius, B. 43, 161.
Herzfeld, A. 373, 374, 375, 380.
Herzog, J. 192, 268.
—, R. 29, 513.
— u. Hörth, F. 393.
Hesse, A. 166.
Hewitt, J. Th. u. Mitchell, H. V. 434.
—, D. u. Winmill, Th. 162.
Heyn 364.
— u. Bauer 329, 343.
Heynemann, H., Stock, A. u. Gomolka, Fr. 38.
Hibbert, E. u. Knecht, E. 437.
—, H. u. Hantzsch, A. 162.
Hildebrandt, 265, 318.
Hildtich, Th. u. Smiles, S. 131.
Hilditsch, Th. P. u. Dunstan, A. E. 450.
Hill, E. G. u. Sirkar, A. Pr. 470.
—, J. u. Jones, H. 159.
Himmelmann, A. u. Harries, C. 217.
Hinks 412.
Hinrichs, G. 202.
Hiorns 325, 328.
Hird, J. M. 438.
Hirschstein, L. 253.
Hixon 335.
Hocheder, F. u. Willstätter, R. 213, 468 Anm.
Hodsmann, H. u. Cohen, J. 429.
Höber, R. 10.
Höchtlen, F. u. Hofmann, K. 82.
Hönigschmied, O. 86.
Hörlein, H. u. Knorr, L. 124.
—, Grimme, Cl. u. Knorr, L. 139.
Hörmann, P. u. König, J. 399.
Hörth, F. u. Herzog, R. 393.
Hof, K. u. Haehn, H. 518.
Hofer, 300.
Hoffmann, R. u. Buchner, E. 396.
—, W. u. Rothenbach, Fr. 396, 397.
Hofmann 338, 343, 368.
—, J. 96.
—, K. 94.
— u. Bugge, G. 92, 95, 229.

Hofmann, K. u. Burger, O. 89.
— u. Höchtlen, F. 82.
— u. Pregl, Fr. 238.
—, K. A. u. Wölfl, V. 63.
Holborn u. Henning 305.
Holde u. Eickmann 422.
Holdermann, K. 428.
Hollemann, A. F. 118.
Hollrung, M. 369, 370.
Holmes, W. 75.
Holt, A. 36.
Homer, A. 432.
Homfray, J. 32.
Homolka 529, 530.
Honcamp 372.
— u. Katayama 296, 297.
Hoppenstedt 515.
Houben, J. u. Arnold, H. 228.
Houdard, M. 79, 97.
Houghton 325.
Howe u. Sauveur 320 Anm.
—, Campbell u. Knight 334.
Howell, W. 248.
Hoyer, E. 246.
Huber 337.
Huchard u. Amblard 268.
Hübl, v. 524 Anm., 526.
Hübner, O. u. Vongerichten, E. 224.
—, R. u. Bamberger, E. 127.
Hüfner, G. u. Gautsch, E. 248.
Hueppe 277.
Hüttinger, K. u. Kremann, R. 41.
Humphrey 521.
Hunter, W. u. Torrey, H. 150.
Hutchings, M. 337.
Huth u. Erdmann, H. 192.
Hutton 328.
Hyros-Rak 373.

I.

Ide, M. 396.
Imbert 492.
— u. Konsortium f. elektrochem. Industrie 472 Anm.
Impens 264.
Inagaki, Ch. 243.
Intosh, D. 207.
—, Steele u. Archibald 27.
Ipatiew 159.
Isaak u. Tammann 330.
Ischewsky 329.
Isham, H. u. Dennis, L. 83.
Iwanoff, L. 397.

J.

Jabs 302.
Jacobs, W. u. Fischer, E. 136.
Jacobsen, C. u. Coehn, A. 51.
—, L. u. Coehn, A. 69.
Jacobson, P. u. Stelzner, R. 121.
Jacoby, M. 258.
—, H. u. Förster, F. 38, 363.
Jäger, F. M. 214.
Jahn, H. 21, 47.
Jalon, M., Fröhlich, J. u. Fichter, Fr. 467.
Jalowetz 389.
Jamieson, G. 88.
Janowsky, J. 424.
Jantsch, G. u. Werner, A. 104.
Jassoneix, B. du 85.
Jean 514, 514 Anm.
— u. Frabot 515.
Jeckel, P. 521.
Jelinek, J. u. Votocek, E. 445.
Jenks, R. u. Bredford, C. 402.
Jentsch, E. 511 Anm.
Jetter, W. u. Windisch, K. 392.
Job, A. 79.
Jodlbauer, A. 55, 257, 516.
Jörgensen 282.
Johnson 336, 337.
—, J. u. Acree, S. 41 Anm.
Johnstone u. Wiggin 385.
Joly 525.
Jones, H. 20.
— u. Dewar, J. 92.
— u. Hill, J. 159.
Jones, H. u. Uhler, H. 75.
— u. Wootton, H. 208, 428.
—, W. u. Austrian, C. 242.
Jongla 525.
Jordis, E. 94.
Joseph 267.
Jost, F. 98.
— u. Nernst 84, 73.
Joyce, C. u. Crane, J. 196 Anm.
Jungfleisch, E. 78.
Junius, G. 499.
Junker, F. u. Beckmann, E. 75.
Juretzka 336.
Jurisch, K. 356.
Justin-Müller 309.

K.

Kämmerer, H. u. Dieckmann, W. 124.
Kahlenberg, L. u. Daniel, M. 50.
Kailan, A. 180.
Kalle u. Co. 477 Anm., 479, 494, 495 Anm., 496 Anm., 497 Anm., 500 Anm., 511.
Kalmus, H. u. Lorenz, R. 48.
Kametaka, T. u. Willstätter, R. 186 Anm.
Kampe, M. u. Abderhalden, E. 137.
Kampschulte u. Manchot, W. 66.
Kanolt, C. W. 39.
Karl, G. u. Pictet, A. 90.
Karsten, B. J. 44, 74.
Katayama u. Honcamp 296, 297.
Kauffmann, H. 206, 436, 436 Anm.
Kaufler, F. 430.
— u. Suchannek, W. 458.
Kaufmann, H. u. Franck, W. 200.
—, W. 243.
— u. Rona, P. 243.
Kay, F. W. u. Perkin, W. H. 210.
Kayser, E. u. Marchand, H. 396.
Kazay, E. v. 25.

Kehrmann, F. 453.
— u. Prager, H. 455.
— u. Wentzel, F. 211 Anm.
— u. Winkelmann, A. 455.
Keller, F. u. Friedheim, C. 88.
Kellner, O. 293, 294, 297.
— u. Lepoutre 297.
Kelvin † 4.
Kempe u. Abderhalden 242, 244.
Kennedy 323.
Kenzie, A. u. Wren, H. 129.
Kerp 277.
Kershaw 358.
Kestranek 321.
Kettler, G. u. Brünler, O. 306, 360.
Kieser, R. 519.
Kiliani 275.
Killing 307.
Kimpflin, G. 193.
Kindervater 372.
King, P. E. u. Green, A. G. 446.
Kipping, F. 146.
Kircher, K. u. Harries, C. 217.
Kirchhoff u. Beckmann 27.
Kirchner 301.
Kissling 421.
Klarfeld, H. u. Zaloziecki, R. 133.
Klason, P. u. Carlson, T. 175.
Klein, D. u. Lincoln, A. 24.
Kleinschmitt, A. 237.
Klemperer, G. u. Umber, H. 249.
Klercker, G. O. van 254.
Kliegl, A. 446.
Klostermann, U. u. Zincke, Th. 164.
Klut, H. 284.
Knecht, E. 505 Anm., 506 Anm.
— u. Hibbert, E. 196, 437.
Knieriem u. Buschmann 296.
Knight, Campbell u. Howe 334.
Knövenagel, E. 151.
Knoop, F. 241.
Knorr, L. 226.
— u. Hörlein, H. 124.
—, — u. Grimme, Cl. 139.
Knudson 330.
Kobus, J. 370.
Koch, A. 289.
Kochen, E. A. 521.
Kochmann, M. 260.
Köhler, E. 197, 298.
—, H. 350.
Koelker, A. H. 257.
König u. Haber 362.
—, E. 527.
— u. Staehlin, O. 530.
—, F. u. Haber, F. 35.
—, J. 277, 288, 298.
— u. Hörmann, P. 399.
— u. Juckenack, A. 278.
Königsberger, J. 47.
— u. Müller, W. J. 52.
Körner 512.
Körting 304.
Kohlrausch u. Drucker 47.
— u. Weber, R. H. 46.
Kohlschütter u. Kutscheroff 78.
Kolkwitz u. Ehrlich 376.
Komarowsky 403.
Konowalow, D. 23, 41 Anm. 174.
Konstantinow 343.
Kopecky 512, 513, 514.
Koppel, J. 91.
Koranyi, A. v. u. Richter, P. F. 10.
Korn, A. 528.
Korten, F. u. Rimbach, E. 87.
Kostanecki, v. 463.
— u. Lampe, O. 463.
— u. Marschalk, Ch. 463.
Kotz, A. 184.
Kowalewski, K. u. Salaskin, S. 236.
Koydl 379.
Kozniewski, T. u. Marchlewski, L. 213, 233 Anm., 470.
Kraemer 301, 415 Anm., 416.
Krafft, F. 90, 202, 422.
— u. Damm, F. 80.
—, P. u. Ley, H. 195.
—, — u. Werner, F. 93.
Krapf, K. 388.
Krause 343.
Kraut, K. 69.
Krayn 525.
Kreis, H. 281, 403.
Kremann, R. 40, 406.
— u. Ehrlich, R. 23.
— u. Hüttinger, K. 41.
Kreutzer, Chr. u. Werner, A. 103.
Krimberg, R. 251.
Krogh, A. 235.
Krüger, P. u. Schenke 286.
— W. 367.
Krzizan 282, 410.
Kühl, H. 91.
Kuenen, J. 7.
— u. Weinland, R. 91.
Küster 4.
—, W. u. Fuchs, K. 249.
Kuntze, M. 276.
Kunz-Krause u. Richter, H. 514.
Kurbatow, V. 65.
Kurnakow, N. u. Schukowski, C. 73.
Kusnetzow, M. 158.
Kutscher, F. 126, 251, 254.
Kutscheroff u. Kohlschütter 78.
Kutzbach 303 Anm.
Kyes, P. 247.

L.

Laan, van der, F. 425.
Laar, van 26, 33.
Labhardt, H., Ullmann, J. u. Bader, W. 148, 450.
Lacomme, L. u. Galimard, J. 236.
Ladenburg. A. 114, 125.
—, E. u. Lehmann, E. 66.
Lafayette u. Osborne, Th. 237 Anm.
Lainé u. Müntz 302.
Lamb, J. W. u. M. C. 513.
—, M. C. 515.
Lambrecht, R. 444.
— u. Weil, H. 444.
Lampe u. v. Kostanecki 463.
Lang 341.
—, V. v. u. Haitinger, L. 72.
Lange, F. u. Borchardt, L. 254.
—, H. 394.

Lange, K. u. Meyer, R. 448.
—, M. 476.
—, W. u. Bersche, W. 228.
Langer 324.
Langstein, L. u. Neuberg, C. 255.
Larison 342.
Lasanitsch, M. u. Wohl, A. 141.
Laske, V. u. Friedländer, P. 429, 496 Anm.
Laspeyres, R. 267.
Lassar-Cohn 117.
Lautsch u. Tammann 330.
Law, H. u. Perkin, F. 165, 429.
—, van 339.
Lawrow, A. 244.
Lay 340.
Lazarow, P. 518.
Leathes, J. 255.
Lebeau, P. 74.
— u. Moissan, H. 72.
— u. Novetzky, A. 85.
Lebedew, S. 395.
Le Blanc 35 Anm., 362.
— u. Novotny 356.
Le Chatelier 363.
Lecher, E. 18.
Ledebur 319.
Lederer, L. 180, 532.
Ledoux 339.
Lee, H. u. Beyer, A. 35 Anm., 78.
Lees, F. 224.
—, N. u. Atkinson, E. u. Thorpe 431.
Lefebore 274.
Leger, E. 392.
Lehmann, B., Gruber, M. u. Paul, Th. 277.
—, C. 293, 372.
—, E. u. Ladenburg, E. 66.
—, F. u. Rupp, E. 267.
—, L. 510 Anm.
—, O. 201 Anm., 202.
Lehndorff, H. u. Baumgarten, A. 252.
Leidesdorf 503 Anm.
Leithäuser, G. u. Warburg, E. 36, 79.
Lemmermann 292.
Lemoine, G. 158.
Lenard 340.
Lennan 12.
Lennox u. Cox 323.
Leonard, A. u. Pollock, J. 522.
Leonardi, B. u. Colombano, A. 441.
Lepoutre u. Kellner, O. 297.
Le Roy 525.
Letsche, E. 249.
Leuchs, H. u. Manasse, W. 148.
Levene, P. u. Alsberg, C. A. 238 Anm.
— u. Mandel, J. 238.
Levi u. Willmar 515.
Levin, H., Miethe, U. u. Stenger 520.
—, M. 7, 63.
Levy, R. 228.
— u. Foote 28.
Lewin, L., Miethe, A. u. Stenger, F. 248.
Lewis, G. 17, 32.
Lewkowitsch 134, 409, 414, 415, 416 Anm., 417, 418.
Ley, H. 204, 435.
— u. Gorke, H. 437.
—, Krafft, P. 195.
—, — u. Werner, F. 93.
— u. Müller, F. 93.
— u. Werner, F. 195.
Lidholm, S. H. 471.
Liebermann, C. 271, 462.
— u. Danaila, W. 446.
— u. Dickhuth 464.
— u. Krauss, R. 465.
—, H. 253.
Liebig, H. v. 126 Anm.
Liefmann, E., Lüthje, H. u. Embden, G. 248.
Lienau 292.
Lifschütz, J. 247.
Lilienfeld, L. 12, 191, 492.
Lillie, S. 235.
Lincoln, A. u. Klein, D. 24.
Lindblad 328.
Lindenbaum, E., Naumann, A. u. Moeser, L. 380.
—, O. 462.
Lindet u. Ammann 389.
Lindner, P. 389, 393.
—, C. 383.
Lintner, C. 388, 389.
Lippmann 379.
— E. u. Fritsch, R. 458.
—, L. 522.
Ljubimow, P. u. Engel, F. 403.
Lockemann u. Beckmann 27, 73.
— u. Popa 27.
Locquin, R. 185.
Loeb, O. u. Michaud, L. 260.
Löffler, K. u. Plöcker, Ph. 120.
Loewenhart, A. 257.
— u. Peirce 257.
Loewenstein 34.
Loewy, A. 10.
Lohmann, A. 252, 254.
Loirmaranta, L. 50.
London, E. u. Abderhalden, E. u. Baumann, L. 239.
— Funk, C. u. Abderhalden, E. 244.
—, Gigon, A. u. Abderhalden E. 244.
Longumir 329.
Loo, van 532.
Lorenz, R. 48.
— u. Kalmus, H. 48.
— u. Ruckstuhl, W. 48.
Losanitsch, L. 208.
Losew u. Freundlich, H. 32 Anm., 506.
Lottermoser 30, 82.
Lotti 338
Lowry, T. 18.
Luck, F. 510 Anm.
Ludlam, E. u. Preuner, G. 53.
Ludwig, E. 277.
Lüder, E. 383.
Lührig, H. 404.
Lüppo-Cramer 513, 517, 529.
Lüthje, H., Embden, G. u. Liefmann, E. 248.
Luizet, D. u. Balland, A. 424.
Lumière 524, 525, 535.
— u. Seyewetz 512, 531.
Lunden, H. 40.
Lunge u. Bebie 310.
— u. Berl 346, 354.
— u. Schmidt, 356.
Lustig, E. u. Paulus, L. 510 Anm.

Luther, R. 50.
— u. Rutter, Th. 42.
— u. Schilow 42.
Lymann, Th. 519.

M.

Maas, J. u. Sand, J. 107.
Maass, Th. 235.
Mach, E. 286.
Magnus, R. 257.
—, W. u. Friedenthal, H. 235.
Magnus-Levy, A. 236, 246.
Magri, G. 27.
Mailhé 418.
—, A. u. Sabatier, P. 169, 189.
Main, H. 379.
Maitland, W. u. Haber, F. 51.
Makover, W. u. Russ, S. 61.
Makowsky 330.
Malacarne, M. 404.
Mamlock, L. 115.
Manasse, W. u. Leuchs, H. 148.
Manchot, W. u. Fischer, H. 86.
— u. Kampschulte 66.
— u. Richter, P. 86.
— u. Zechentmeyer 78.
Mancioni, E. 441.
Mandel, J. u. Levene, P. 238.
Mank, Ph. u. Pechmann 281.
Mann, E. u. Stacey, C. 402.
Manoilew, E. 396.
Marc, R. 67.
Marchand, H. u. Kayser, E. 396.
Marchlewski, L. 233.
— u. Kozniewski, T. 213, 233 Anm., 470.
— u. Mostowski, St. 470.
Marcusson 415 Anm.
— u. Schlüter 422.
Markwald, W. 60.
Marschalk, Ch. u. Kostanecki, v. 463.
Marsden, E. G. 433.
— O. u. Störmer, R. 168.
Martinsen, H. 42, 163.
Marx, H. u. Fischer, F. 65.
Marx, K. u. Meyer, R. 447.
Mascarelli, L. 192.
Massenez 327.
—, K. u. Fischer, F. 65.
Masson, O. u. Richards, E. S. 504.
Massot 311 Anm., 503 Anm.
Mather, F. 60.
— u. Wöhler, 315.
Mathews, S. M. 501.
Mathewson 342.
Matthes u. Müller 283.
— u. Rohdich 412.
—, H. u. Rammstedt, O. 270.
Mauran, M. 358.
Mauthner, J. 214.
Mayer, F. u. Freund, M. 271.
—, M. u. Altmayer, V. 37, 206, 307.
—, P. 244 Anm., 248, 398.
—, W. u. Tollens, B. 135.
Mayr 313.
Mayrhofer 278.
Mebus, A. u. Erban, Fr. 439, 511.
Meisenheimer, J. 426.
Meldola, R. 426.
— u. Hay, J. G. 438.
Mendel, B. u. Osborne, Th. 237 Anm.
Mendelejeff, D. J. † 1, 309.
Menschutkin, N. A. † 2.
Merck, E. 148, 191, 219, 264, 266.
Merklen 415.
Merunowicz, J. u. Zaleski, J. 470.
Merzbacher, S. u. Dimroth 222.
Messerschmidt, A. 325.
—, J. 521.
Mestrezat 196.
Metcalfe u. Cuthbertson 15.
Meth, R. 134.
Mettler, E. u. Briner, E. 35.
Metzger, R. u. Schmidt, J. 435 Anm.
Meunier u. Couriot 303.
Meussdörffer, E. u. Busch, M. 145.
Meuter, Fr. 530.
Mey 342.
Meyer, A. u. Schmidt, E. 270.
—, G. M. 437.
—, H. 174, 176, 446.
—, J. 40, 406.
— u. Anschütz, 307.
—, K. 245.
—, O. u. Schneidewind, W. 372.
—, Frese, H. u. Schneidewind, W. 372.
—, R. u. Glikin, J. 448.
— u. Lange, K. 448.
— u. Marx, K. 447.
— u. Pfotenhauer, H. 447.
— u. Stark, J. 25, 206.
—, R. J. u. Anschütz, A. 98.
—, S. u. Schweidler, v. 63.
—, Th. 347, 352.
—, V. J. 412.
Meyerhoffer, W. u. van't Hoff, J. 96.
Meyer-Jacobsen 115.
Meyer-Wildermann 517.
Mezger, R. u. Schmidt, J. 159.
Michael, A. u. Lamb, A. 142.
Michaelis, A. 120.
—, L. 235, 396.
— u. Rona, P. 234.
Micklethwait, Fr. u. Morgan, G. F. 438 Anm.
Mieg, W. u. Willstätter, R. 213, 468 Anm.
Miethe, A., Lewin, L. u. Stenger, E. 248.
—, U., Levin u. Stenger 520.
Mikutsch, H. 267.
Milbauer, S. 43, 77.
Millan, A. u. Patterson, T. 155.
Millar u. Brown 391.
Miller 334.
Minajeff, W. u. Schaposchnikoff, W. 507.
Miskovsky, O. u. Stanek, V. 394.
Mitchell, H. V. u. Hewitt, J. Th. 434.
Möhlau, C. 502.
Möller, W. u. Pfeiffer, P. 432.

Mörner, C. Th. 260.
Moeser, L., Lindenbaum, E. u. Naumann, A. 380.
Mohn 333.
Mohr, O. 392, 403.
Moissan, H. † 3.
— u. Lebeau, P. 72.
Moldenhauer, W. 76.
Moldenke 326.
Molinari 410.
Monilpied, A. de u. Rule, A. 190.
Monke u. Beischlag 416 Anm.
Monpillard 532.
Moore, Ch. u. Willstätter, R. 168, 451.
—, T. u. Sidgwick, N. 146.
Morgan, A., Beger, C. u. Westhausser, F. 294.
—, G. T. 28, 438.
— u. Micklethwait, Fr. 438 Anm., 441.
Morgenstern, v. 293, 389.
Morill, W. u. Amberg, S. 255.
Morrel, R. S. u. Bellars, A. E. 131.
Morren 516.
Morrow, J. 340.
Morse, H. u. Frazer, J. 19.
Mosenthal, de 311, 311 Anm.
Moser, L. 81.
—, H. u. Bauer, H. 161.
Mostowitsch u. Doeltz 338.
— u. Woltmann 335.
Mostowski, St. u. Marchlewski, L. 470.
Mouneyrat 284.
Mouton, H. u. Cotton, A. 30.
Moye, A. 347.
Moynot 358.
Müller 320.
—, A. 98, 309.
—, E. 51, 81.
—, Darapsky u. Curtius, Th. 223.
—, Er. 358 Anm.
—, F. u. Ley, H. 93.
—, J. 135.
—, M. 293.
—, W. J. 69.
— u. Königsberger, J. 52.
— u. Matthes 283.
Müllermeister, W. 520.
Müller-Pouillet 6.
Müntz u. Lainé 302.
Mumm, O. 42.
Munkmann, B. 534.
Murna, A. u. Schäffer, A. 193.
Muth u. Wislicenus 515.
Muthmann 365.
—, W. 69.
— u. Weiss, L. 68.
Mylius, B. u. Herz, W. 43, 161.

N.

Namias 526, 533, 535.
— u. Baschieri, A. 533.
Napper u. Robertson 312 Anm.
Nasini, R. 122.
Naske, Th. 326.
Naumann, O. 388, 389.
—, A., Moeser, S. u. Lindenbaum, E. 380.
Neander, Z. 509 Anm.
Nernst, W. 4, 114, 230.
— u. Jost 34, 73.
Neubauer, E. u. Fühner, H. 249.
— u. Porges, O. 235.
Neuberg, C. 134, 236, 241, 245, 369, 415 Anm., 417.
— u. Brahm, B. 242.
— u. Langstein, L. 255.
— u. Rosenfeld 409.
— u. Rosenberg, E. 235, 240, 259.
— u. Salkowski, E. 245.
Neuburger 318.
Neufeld, C. 278.
Neumann, A. † 231.
—, B. 319.
—, J. F. 268.
— u. Fenner, 342.
—, P. u. Baier, F. 279.
Neville, A. 138.
Nicklis 161.
Nicolas, E. 279.
Niedenführ, O. 352.
Niemerowsky, M. u. Goldberg, J. 449.
Nierenstein 512, 513, 514.
— u. Webster, T. A. 515.
Nietzki, R. u. Becker, V. 454.
Nirdlinger, S. u. Acree, S. 41 Anm., 174.
Nitritfabrik Köpenick 472 Anm.
„Nitron“ Aktiengesellschaft 362.
Noble, A. 318.
Nocheder, F. 233 Anm.
Noetzel, O. u. Heller, G. 441.
Noguchi, H. 249.
Nordmeyer u. Bernouilli 18.
Normann 301, 412.
Norris, J. 67.
Novak, F. 523.
Nover, W. 171, 452 Anm.
Novitzky, A. u. Lebeau, P. 85.
Novotny u. Le Blanc 356.
Nowack, A. u. Zeisel, S. 108.
Nowiki 303.
Noyes, W. 115.
Nutall u. Cooper 529.
Nyblin 526.

O.

Oberhoffer 329.
Obermiller, J. 428.
Obholzer 327.
Oechslin, J. u. Hantzsch, A. 154.
Ofner, R. 379.
Oker-Blom, M. 10.
Oordt, van u. Haber 34.
Opitz 288.
Opolsky, St. 434.
Oppenheimer, C. 235.
Oppler, B. 258.
— u. Abderhalden, E. 244.
Orchardson, O. 463.
Orlow, N. 80.
Orndorf, W. R. u. Ray, B. J. 441.
Orthey 325.
Orton, K. J. u. Coaks, J. E. 438.
— u. Reed, W. W. 425, 438.
Osann 324, 325.
Osborne, Th. B. 236.
— u. Clapp, S. 237 Anm.
— u. Harris, J. 237 Anm.
— u. Lafayette 237 Anm.
— u. Mendel 237 Anm.
Ossendowsky 301.

Ost, H. 345, 356.
Ostermaier, H. u. Schicht, G. 356.
Ostrogovich, A. u. Silbermann, T. 167, 445.
Ostromisslensky, J. v. 25, 153, 464.
Ostwald, W. J. 7, 9, 29, 114, 234.
Otolski, S. u. Glikin, W. 246.
Otto 323.
—, R. † 59.
— u. Schulze 313 Anm.

P.

Paal, C. u. Amberger, C. 43, 70.
— u. Gerum, J. 43, 170.
Packard 338.
Padoa, M. u. Cambi, L. 81.
Paessler 515.
Pagliani 305.
Palmaer, W. 49.
Paolini, V. 145.
Papazoglou, M. 531.
Parker 515.
Parnas, J. u. Willstätter, R. 431.
Parravano, N. u. Bellucci, S. 94.
— u. Calcagni, G. 93.
Parsons, C. 68.
Partevin 335.
Partheil, A. 267.
Pasmanik, J. u. Chodat, R. 257.
Pastrovich 410.
Patterson, T. u. Millan, A. 155.
Paul, L. 120, 441.
—, Th., Lehmann, B. u. Gruber, M. 277.
Pauli, W. 239.
Paulus, L. u. Lustig, E. 510 Anm.
Peachy, St. u. Pope, W. 91.
Pechmann, v., u. Mank, Ph. 281.
Peirze u. Loewenhart 257.
Pekelharing 378.
Pélabon, H. 82.
Pelet, L. u. Garute, V. 437.
— u. Grand, L. 506.
Pellat 12.
Pellet, H. 377, 378.
Peltzer, Fr. 280.
— u. Soltsien 280.
Perciabosco u. Scurti 410.
Perini, V. A. de 505 Anm.
Perkin, A. G. 457, 463.
— u. Bloxam, W. P. 463.
— u. Green, 309 Anm.
—, F. u. Law, H. 165, 429.
—, W. H. † 113, 177, 203, 424, 460.
— u. Kay, F. W. 210.
— u. Robinson, R. 461, 462 Anm.
— u. Tattersall, G. 210.
Peters 319.
—, W. 161, 465.
Petersen 329, 351.
Petersson, W. 322, 337.
Petkow, N. 280.
Petrenko 339.
Petrik 365.
Petruschewsky, A. 397.
Petzold, G. u. Boettiger, E. 511 Anm.
Pfannenstiehl, R. u. Willstätter, R. 468 Anm.
Pfaundler, L. 6.
Pfeiffer, P. 40, 98, 100.
— u. Möller, W. 432.
— u. Tilgner, M. 100.
— u. Werner, A. 108.
—, W. 253.
Pflüger, E. 244, 246, 248.
Pfotenhauer, H. u. Meyer, R. 447.
Philip, J. 20.
Pictet, A. u. Court, G. 223.
— u. Karl, G. 90.
— u. Khotinsky, E. 164.
Pieszczek, E. 267.
Pinerna-Alvarez, E. 514.
Piqué, R. 302, 302 Anm., 390.
Pique u. Gimel 400.
Planowsky, M. 509.
Plato, W. 45.
Plöcker, Ph. u. Löffler, K. 120.
Plotnikow, J. 55.
—, W. 162.
Polenske 280, 418.
Pollak, J. H. u. Leonard, A. G. 522.
Polzeniusz 363.
Poni 421.
Popa u. Lockmann 27.
Pope u. Barlow 13.
—, W. u. Peachy, St. 91.
Porai-Koschitz, Ssolodownikow, P. u. Troitzki, M. 451.
Porcher, Ch. 279.
Porges, O. u. Neubauer, E. 235.
Porter 324.
Portevin 332.
Posoz 373.
Pospielow, A. 522.
Post 116, 346.
Posternak 124.
Potonié 302, 416, 416 Anm.
Pottevin 408.
Poulson, S. C. 532.
Power u. Barrowcliff 410.
Prager, H. u. Kehrmann, F. 455.
Prandtl, W. u. Lustig, F. 90.
— u. Rosenthal, O. 90.
Preuner, G. 34, 53.
— u. Ludlam, E. 53.
Pregl, Fr. u. Hofmann, K. 238.
Pribram, H. u. Abderhalden, E. 237 Anm.
Pringsheim, H. 394.
Procter 515.
— u. Candlish 514.
Probst, H. 448.
Przibram, H. 234.
Pschorr, R. 225.
Puchner, H. 289.
Pukall 347.
Purgotti 316.
Purvis, J. E. 522.
Puschin, N. 45.
Puttkammer, G. u. Troeger, J. 441.
Puxeddu, E. 441.

Q.

Quedenfeldt 536.

R.

Rabe, O. 80.
—, P. 120.
Ragot 373.
Raikow, P. N. 502.
Raimer 340.

Rakusin 133, 415 Anm.
Ramberg, L. 95.
Rammstedt, O. u. Matthes, H. 270.
Ramsay u. Cameron 10, 61, 62.
— u. Young 32.
Ramsbuttom, J. E. 518.
Rankin, G. A. 55.
Raper, H. 178, 240.
Raschig 354.
—, F. 84, 427, 451.
Raske, K. u. Fischer, E. 132.
Rassbach, W. u. Schenk, R. 38, 338.
Raumer, v. E. 282.
Ravizza, V. 314.
Reach, F. 236.
Reclaire, A. u. Borsche, W. 440.
Reed, C. 513.
—, W. W. u. Orton, K. J. 425, 438.
Reh, A. 240.
Reichard, A. 391, 514.
Reichenheim u. Gehrke 12.
Reisch 398.
Reissert, A. 229, 428, 475.
Reiter, K. u. Weiss, L. 171, 427.
Reitzenstein, Fr. und Schwerdt, W. 445.
Renard, Th. u. Guye, Ph. 22.
Rengade, E. 79.
Reverdin, F. u. Dinner, Fr. 425.
Reynold 338.
Ribbert, E. 509 Anm.
Richard u. Santarini, D. 509.
Richards 326, 329, 343.
—, Th. W. 15, 84.
—, Th. u. Behr, G. E. 49.
— u. Brink, F. 71.
— u. Staehler, A. 71.
Richmond 340.
Richter, H. u. Kunz-Krause 514.
—, P. F. u. v. Koranyi, A. 10.
Riebe, A. 510 Anm.
Riedel, J. D. 264.
Riehl, M. u. Weinland, E. 245.
Rieke 364.
Riemer u. Ahrens, F. 421.
Rieppel 304 Anm.
Ries 306.
Rimbach, E. u. Korten, F. 87.
Ringler 377.
Ripley, P. u. Bredig, G. 198.
Ristenpart, E. u. Heermann, F. 502.
Rittener, A. u. Berl, E. 356.
Ritzel, A. 22.
Robertson u. Napper 312 Anm.
—, T. u. Taylor, A. 244 Anm.
Robinson, C. 337.
— u. Cone, L. 162.
—, R. u. Perkin, W. H. 461.
Röchling 328.
Roeder, H. u. Wohlgemuth, S. 258.
Römer, A. 281.
—, R. u. Fischer, O. 455.
— u. Wimmer 367.
Rössler, A. 178.
Roggieri, P., Barzaghi, C. u. Caberti, L. 509 Anm.
Rogowina, E. u. Werner, A. 103.
Rohdich u. Matthes 412.
Rohland 364.
Rohner, J. 477.
Roloff, M. 10.
Rona, P. u. Abderhalden, E. 244 Anm., 258 Anm.
— u. Kaufmann, W. 243.
— Michaelis, L. 234.
Roozeboom, H. W. G. † 2.
Rose 23, 340.
Rosenberg, E. u. Neuberg, C. 235, 240.
Rosenfeld u. Neuberg 409.
Rosenheim, A. 95.
— u. Frank, R. 97.
Rosenthal, O. u. Prandtl, W. 90.
Rosenthaler, L. 273.
Rosmer u. Engler 419.
Rotarsky, T. u. Rotinianz, L. 202.
Roth, C. 315.
—, W. A. 5.
Rothe 363.
Rothenbach, F. 404.
— u. Donselt, W. 401.
— u. Hoffmann, W. 396, 397.
Rothenfusser, S. 276.
Rotinianz, L. u. Rotarsky, T. 202.
Rountree 342.
Roussin, Z. 424.
Rowe, A. W. 39.
Ruckstuhl, W. u. Lorenz, R. 48.
Rudge, O. 14.
Rudolfi, E. 96, 363.
Rübel, R. u. Bredt, J. 125.
Rümpler, A. † 367.
Ruer 318.
—, R. 9, 45.
Ruff, O. 74.
— u. Eisner, F. 74.
—, — u. Heller, W. 75.
— u. Graf, H. 67.
Ruiter, de 535.
Rule, A. u. Monilpied, A. de 190.
Rupp, E. 278, 280.
— u. Lehmann, F. 267.
— u. Seegers 272.
Rusche 281.
Russ, F. u. Grau, A. 35 Anm., 78, 362 Anm.
—, S. u. Makower, W. 61.
Rutherford 7, 63.
Rutter, Th. 89.
— u. Luther, R. 42.
Rzehulka 332.

S.

Saalfeld, E. 263.
Saam, E. 263.
Sabatier, P. u. Mailhé, A. 169, 189.
— u. Senderens 307 Anm., 418.
Sacher, J. F. 267.
Sachs F. 475.
— u. Berthold, E. 444.
— u. Brunetti, W. 432.
— u. Orapheris, M. 123.
— u. Herold, V. 216.
Saconey 328.
Saillard 368, 375.
Salaskin, S. u. Kowalenski, K. 236.
Salkowski, E. u. Neuberg, C. 245.

Salm, E. 192.
Salpetersäure-Industriegesellschaft 359, 360, 362.
Salvadori, R. 84, 316.
Salzbergwerk Neustaßfurth 471 Anm.
Samtleben 307.
Sand, J. 204.
— u. Böckmann, G. 106.
— u. Breest, F. 40.
— u. Maas, J. 107.
Sansone, R. 509 Anm.
Saposhnikoff 309 Anm., 311, 312, 312 Anm.
Sasaki, K. 252.
—, T. u. Abderhalden, E. 237 Anm.
Sauer, F. 402.
Sauveur 329.
Savaré, M. 238, 253, 259.
Saxl, P. 246.
Schaal 411.
Schacht u. Grün 408.
Schäffer, A. u. Murna, A. 193.
Schaeffer, Th. W. 306.
Schärtler, C. 365.
Schaffner, M. † 344.
Schall u. Appelius 514.
Schander 370.
Schaposchnikoff, W. u. Minajeff, W. 507.
Schaum, K. u. Schloemann 517.
Scheffer, W. 529, 530.
Scheid, W. 365.
Schenck, R. 46, 331.
— u. Rassbach, W. 38, 338.
— u. Semiller, H. 37.
— — u. Falcke, V. 84, 330.
Schenke u. Krüger, P. 286.
Schenkel, J. u. Fischer, E. 241.
Scheuer, O. u. Vaubel, W. 515.
Scheurer, A., Schoen, C., u. Wild, E. 508.
Schicht, G. u. Ostermaier, H. 356.
Schilow u. Luther 42.
Schimmel u. Co. 265.
Schindler, A. u. Gnehm, R. 467 Anm.
Schittenhelm, A. u. Schmid, J. 249.
Schjerning, H. 401.
Schlagdenhauffen † 512.
Schlipmann, W. 348.
Schloemann, P. 529.
Schlotterbeck, F. 176.
Schlüter u. Marcusson 422.
Schmädel, W. v. u. Dimroth, O. 428.
Schmid 328.
—, J. u. Schittenhelm, A. 249.
Schmidhammer 324.
Schmidlin, J. 211.
Schmidt, B. 116.
—, E. 261, 272.
— u. Meyer, A. 270.
—, F. W. 82.
—, G. 68.
— u. Döbner, O. 187.
—, G. C. 7.
— u. Hechler 46.
—, H. W. 61.
—, H. u. Sunder, Ch. 509 Anm.
—, J. 204, 261.
— u. Mezger, R. 159, 435 Anm.
— u. Lunge 356.
— u. Söll 434.
Schmiedeberg, O. 242.
Schnegg, H. 391.
Schneider, J. 504.
Schneidewind 288, 297.
—, W. u. Meyer, O. 372.
—, — u. Frese, H. 372.
Schoen, C., Scheurer, A. u. Wild, E. 508.
Schoendorff, B. 255.
— u. Victorow, C. 259.
Schoene 377.
Schoenfeld, F. 393, 399.
Schönrock 380.
Scholl, O. 518.
—, E. u. Fürth, O. v. 245.
—, R. 458, 459, 460.
— u. Berblinger, H. 459.
Scholtz, M. u. Wassermann, E. 144, 190.
Scholtze, K. u. Hantzsch, A. 434 Anm.
Scholz, V. 308 Anm.
— u. Goldschmidt, H. 41 Anm., 173.
Schoorl, N. 192.
Schorlemmer 515.
Schorygin, P. 445.
Schreib 300.
Schröder, H. 259.
—, P. v. 512.
— u. Abegg 512, 513.
Schubart 370.
Schuchhardt 320 Anm.
Schuck u. Grossmann 335.
Schück, B. u. Grossmann, H. 95.
Schülke u. Mayr 265.
Schüpphaus 313.
Schütz 331.
Schuhmann, Th. u. Weinland, R. 98.
Schukowski u. Kurnakow 73.
Schultze, F. u. Wagner, B. 402.
—, G. 52.
Schulz, W. K. 271.
Schulze, B. 290.
—, G. 374.
— u. Otto 313 Anm.
Schwabe, W. 271.
Schwalbe, C. G. 215, 503, 511.
Schweidler, v. u. Meyer, S. 63.
Schwerdt, W. u. Reitzenstein, Fr. 445.
Scott, W. G. 513.
Scurti u. Perciabosco 410.
Sebelien 290.
Seegers u. Rupp 272.
Seelhorst, v. u. Bünger 287.
Seemann 254.
Seifert 263.
Seipen, W. van der 520.
Seligmann u. Croner 282.
Sella, A. 22.
Selle 364.
Sellge 324.
Sellier 377.
Semiller, Falcke u. Schenk 84, 330.
Semmler, F. 116, 121, 125, 209, 210, 216.
— u. Bartelt, K. 188, 217, 218.
Sempell, L. 332.
Semper, L. u. Wieland, H. 122, 191.
Senderens, J. 68, 158.
— u. Sabatier 307 Anm.

Senier u. Austin, P. 450.
—, A. u. Compton, A. 450.
Senorferran 524.
Senter, G. 53.
Sericano, G. 396.
Serpek, O. 363.
Severin, E. C. 457.
Séverine, E. 430.
Seyda 514 Anm.
Seyde, Fr. u. Bucherer, H. Th. 432, 450.
Seyewetz, A. u. Bloch 427.
— u. Lumière 512, 531.
Shemtschushny, J. 45.
Sherard 337.
Shetterley, F. u. Browne, A. 84.
Shields, J. 353 Anm.
Shipley 342.
Short 307 Anm.
Siegfeld 279, 413.
Siegfried, M. 253.
Sidgwick, N. u. Moore, T. 146.
Silber, P. u. Ciamician, G. 173.
Silbermann, H. 503 Anm.
—, T. u. Ostrogovich, A. 167, 445.
Silberrad u. Farmer 313.
Simmersbach 323, 330.
Simonis 324, 363, 364.
Sisley, P. 503 Anm.
— u. Barbier, Ph. 456.
Skita, A. 141.
Skrabel, A. 87.
Skraup u. Witt, R. 239.
Slator, B. 398.
Slobinski, J. G. 378.
Slocun 330.
Smiles, S. u. Hildtich, Th. 131.
Smirnow 28 Anm.
Smith 340.
— u. Berl 312.
—, A. u. Carson, C. 66.
—, B. 533, 534.
—, E. 48.
Snyder 337.
Söll u. Schmidt, J. 434.
Sörensen, 341.
Sokolow u. Tschugajew 107, 131.
Soltsien 416.
— u. Peltzer 280.
Sommelet, M. 158.
Sommermeier 303 Anm.
Sorensen, S. P. 258.
Sosmann u. Goodwin 49.
Souza, D. de 252.
Späte u. Stremme 302 Anm.
Spence, D. 514.
Spennrath, J. 501.
Sperry 332, 335.
Speyer u. Freund 272.
Spirek, V. 317.
Spiro, K. 246.
Spitalsky, E. 42.
Spring, W. 66.
Ssacharow, N. 44.
— u. Bogojawlenski, A. 44.
Ssolodownikow, P. Troitzki, M. u. Porai-Koschitz, A. 451.
Ssolonia, B. 455.
Stacey, C. u. Mann, E. 402.
Stadler u. Goerens 329.
Staehler, A. u. Richards, Th. 71.
Staehlin, O. u. König, E. 530.
Stahl, 331, 415 Anm.
Stalhane 328.
Stanek 370.
— u. Andrlik 379.
—, — u. Urban 368, 373.
—, V. u. Miskovsky, O. 394.
Stangassinger u. Gottlieb 251.
Stange 114.
Stark, C. 437.
—, J. u. Meyer, R. 25, 206.
Stassano 328.
Staudinger 120, 123, 216.
Stead 327.
Stebutt, A. 291.
Steele, Intosh, M. und Archibald 27.
Stefanini, A. u. Batelli, A. 22.
Steglich 290.
Steiger, O. 503 Anm.
Steimmig, G. u. Thiele, J. 147.
Stein 93, 441.
Steinbock u. Ach 224.
Steiner 334.
Steinmetz, A. 403.
—, H. 97.
Stelzner, R. u. Jacobson, P. 121.
Stenger, Miethe u. Levin 248, 520.
Stepanow-Goebel 310 Anm.
Stern, M. u. Thierfelder, H. 239.
Steudel, H. 238, 242.
Stewart, A. W. 25, 130.
Stiasny, E. 512, 513, 515.
Stiegeler, H. u. Henneberg, W. 400.
Stieglitz, J. 41 Anm.
Stift 370, 373.
Stobbe, H. 147, 432, 435.
Stock u. Bodenstein 39.
—, A., Gomolka, Fr. u. Heynemann, H. 38.
— u. Grüneberg, H. 83.
— u. Wrede, F. 83.
Störmer, R. u. Martinsen, O. 168.
Stokes, H. 81.
Stolle 379.
Stolte, K. 245.
Stolzenwald 336, 347.
Storz, L. u. Weinland, F. 87.
Stoughton, Br. 324.
Strache 305 Anm.
Strakosch 469.
Straus 443.
Strauss, E., Gigon, A. u. Abderhalden, E. 242.
Stremme u. Späte 302 Anm.
Stricker, T. 511 Anm.
Stritar u. Fanto 406.
Strohmer u. Briem 369.
—, — u. Falladal 368, 373.
Stutzer 290, 291, 375.
Suchannek, W. u. Kaufler, F. 458.
Sudborough, J. u. Thomas, J. 160.
Süchting 290.
Suida, W. 505, 505 Anm., 506 Anm.
— u. Gelmo, G. 505 Anm.
— u. Glassner, A. 506.
Sulzberger, N. 480.
Sunder, Ch. 509.
— u. Schmidt, H. 509 Anm.

Surenjanz u. Tschugajew 107.
Sutherland, W. 21.
Suzzi 410 Anm.
Svedberg, The 29.
Swarts, F. 228.
Sweetser 340.

T.

Taboury, F. u. Bodroux, F. 163.
Tafel, J. u. Hahl, H. 169.
— u. Thompson, H. 169.
—, V. 335.
Tagliani, G. u. G. 511.
Tammann, G. 18.
— u. Gürtler 335, 343.
— u. Isaak 330.
— u. Lautsch 330.
— u. Treitschke 330.
Tank, L. u. Harris, C. 185.
Tanner u. Austin 342.
Tarbouriech u. Hardy 412.
Tattersall, G. u. Perkin, W. H. 210.
Taylor 337.
—, A. u. Robertson, T. 244 Anm.
Teclu 303.
Teglas 320.
Teichner, M. 508 Anm.
Telle 275.
Temme, P. u. Harries, C. 154.
Tempany u. Watts 376.
Terrell 334.
Thallner, O. 320 Anm., 329.
Theimer u. Grün 407, 409.
Thiele, H. 55, 518.
—, J. u. Steimmig, G. 147.
Thierfelder, H. u. Stern, M. 239.
Thom 325.
Thomas 311.
—, F. u. Weizmann, Ch. 459.
—, J. u. Sudborough, J. 160.
—, V. 162, 425.
Thompson, H. u. Tafel, J. 169.
Thomson, J. J. 12.
Thorpe, J. 454.
—, Atkinson, E. u. Lees, N. 431.
Tilgner, M. u. Pfeiffer, P. 100.
Tingle, J. B. 439.
— u. Gorsline, E. 199.
Tinkler, Ch. 65.
Tissier, P. 268.
Tollens, B. u. Mayer, W. 135.
Tolleozko, St. u. Bruner, M. 43.
Tombrock u. Cohen 50.
—, W., Chattaway, F. u. Cohen, E. 48.
Torrey, H. u. Hunter, W. 150, 434.
Townsend 358.
Traube, A. 526.
—, I. 13, 203.
—, W. 169.
Trautz, A. 517.
—, M. 56.
Travers 32, 504.
Trego 336.
Treifall 305 Anm.
Treitschke u. Tammann 330.
Trepka, E. 510 Anm.
— u. Filipowsky, S. 509 Anm.
Tribe u. Gladstone 179.
Troeger, J. u. Puttkammer, G. 441.
Troitzki, M., Porai-Koschitz, A. u. Ssolodownikow, P. 451.
Truchsäss 462.
Tsakalotos, D. 202.
Tschelinzeff, W. 120, 194.
Tschirch, A., Cederberg, H. u. Edner, J. 275.
Tschitschibabin 212.
Tschörner u. Haberkorn 528.
Tschugaeff, L. 195.
— u. Brunck 335.
— u. Sokoloff, U. 131.
Tschugajew, L. 93, 107.
— u. Ssokolow 107.
— u. Surenjanz 107.
Tswett, M. 233 Anm., 470.
Tubandt, C. 48.
Tuck, W. B. 433, 440.
Twitchells, E. 407, 414.

U.

Udby, O. 181.
Uhler, H. u. Jones, H. 75.
Ulbricht, R. † 285.
Ullmann, F. 182, 430, 473.
— u. Maag, R. 450.
—, J., Bader, W. u. Labhardt, H. 148, 450.
Umber, H. u. Klemperer, G. 249.
Unterhill, F. u. Clonon, O. 252.
Urano, F. 251, 254 Anm.
Urbain, G. 72.
— u. Demenitroux, M. 72.
Urban u. Andrlik 369.
—, — u. Stanek 368, 373.

V.

Valenta, E. 524, 525, 526 Anm., 527.
— u. Eder 521.
Vandevelde, A. J. 249, 395.
Vaubel, W. u. Scheuer, O. 515.
Vaudin 279.
Vegesack 330.
Velvril Company 414.
Veraguth, H. u. Willstätter, R. 157, 186.
Verein. Chem. Fabr. Mannheim 357.
Verley, V. 432.
Victorow, C. u. Schöndorff, B. 259.
Vieilles 309.
Vieweg, W. 215.
— u. Wichelhaus, H. 215, 310 Anm., 468.
Vignon, L. 507.
Vinson A. 404.
Vintilesko 273, 275.
Voegtlin, C. 258.
— u. Abderhalden, E. 240.
Völtz 372.
Vogel, J. H. 300.
—, O. 319, 322.
Vogeler 292.
Voigtländer, F. 277.
Voitinovici, A. u. Abderhalden, E. 237 Anm.

Vongerichten, E. u. Densdorff, O. 224.
— u. Hübner, O. 224.
Vorländer, D. 152, 201.
Voswinkel, A. 264.
Votocek, E. u. Jelinek, J. 445.

W.

Wacker, L. 448.
Wagner, B. u. Schultze, F. 402.
—, P. 286, 290.
Wagoner 340.
Waldeck 338.
Walden 26, 204, 308 Anm., 416.
Walker 330.
—, E. 334.
—, J. 204.
Wall 524, 534.
Wallach 121, 154, 185, 208.
Wallérant, F. 202.
Walter, A. 349.
—, H. 356.
— u. Bredig 42.
Warburg, E. 517.
— u. Leithäuser, G. 36, 79.
Warner-Powrie 525.
Warnier, A. 414.
Warren u. Weiss 270.
Wartenberg, H. v. 14, 33, 37, 60, 70, 206, 351.
Wassermann, E. u. Scholtz, M. 144, 190.
Wassmuth, A. 6.
Watteville, C. de u. Hemsalech 520.
Watts u. Tempany 376.
Webb 325.
Weber, A. 279.
—, R. H. u. Kohlrausch 46.
Webster, C. S. St. 436.
—, T. A. u. Nierenstein 515.
Wedding 319, 320 Anm, 328.
— u. Cremer 329.
Wedekind, E. 84, 85, 116.
— u. O. 144.
— u. Fetzer, K. 85.
— u. Fröhlich, E. 143.
Wedemeyer 410.
Wederhake 268.
Weed 318.
Weger, M. 422.
Wegscheider 356.
—, R. u. Franke, E. 200.
Wegscheidler 406.
Weibull 288.
Weidlich, R. u. Bülow, C. 201.
Weigel, O. 82.
Weigert, F. 54.
Weigmann, H. 278.
Weil, H. 475.
—, L. 284.
— u. Lambrecht, R. 444.
—, R. 275, 390.
Weimarn, P. v. 29.
Weinland, R. u. Fiederer, M. 86.
— u. Kühl, H. 91.
—, E. u. Riehl, M. 245.
—, F. u. Storz, L. 87.
—, R. F. u. Schuhmann, Th. 98.
Weinschenk 512, 513.
Weinstein, B. 6.
Weisberg 375.
Weiss, L. u. Muthmann, W. 68.
— u. Reiter, K. 171, 427.
— u. Warren 270.
Weissweiller, G. u. Bertrand, G. 259.
Weizmann, Ch. 430.
— u. Bentley, W. 459.
—, — u. Gardner, W. 457.
— u. Friedl, A. 459.
— u. Thomas, F. 459.
—, Wyler, M. u. Friedl, A. 448.
Wells 338.
Welmann, P. 284.
Welter, W. 116.
Wengelin, O. 383.
Wenglein, O. 388, 392.
Wentzel, F. u. Kehrmann, F. 211 Anm.
Werner, A. 148, 162, 509 Anm.
— u. Bräunlich, F. 103.
— u. Dubsky, J. 100.
— u. Fröhlich, A. 103.
— u. Gabrer 99.
— u. Jantsch, G. 104.
— u. Kreutzer, Chr. 103.
— u. Pfeiffer, P. 108.
— u. Rogowina, E. 103.
Werner, A. u. Zingeler 104.
—, F. u. Ley, H. 195.
—, — u. Krafft, P. 93.
—, R. 510 Anm.
Westhausser, F., Morgan, A. u. Beger, C. 294.
— u. Zielstorff 291.
Weston 340.
Weyl, Th. 427.
Wheller 301 Anm.
Whitney 330.
Whitteridge u. Chapman 196.
Wichelhaus 493.
—, H. u. Vieweg, W. 215, 310 Anm., 468, 504.
Wick, Fr. 455.
Wiebold, A 276.
Wiechowski, W. u. Wiener, H. 252.
Wieland, H. 125, 158, 205, 316.
— u. Bauer, H. 157.
— u. Semper, L. 122, 191.
Wiener, H. u. Wiechowski, W. 252.
Wigand, A. 17.
Wiggin u. Johnstone 335.
Wilczek 330.
Wild, E., Schoen, C. u. Scheurer, A. 508.
Wilde, de 416.
Wildermann, M. 56.
Wiley 277.
Wilhelmy, A. 371.
Wilk u. Zailer 302.
Wilke, E., Bredig, G. u. Fränkel, W. 38, 95, 363.
Will 312 Anm.
Willey, D. A. 349.
Williamson u. Elworthy 306.
Willmar u. Levi 515.
Willstätter, R. 124, 194, 233, 468, 470 Anm.
— u. Benz, M. 145, 440, 469.
— u. Bruce 184.
— u. Hocheder, F. 213, 468 Anm.
— u. Kametaka 186 Anm.
— u. Mieg, W. 213, 468 Anm.
— u. Moore, Cl. 168, 451.
Willstädter, R. u. Parnas, J. 436.

Willstädter, R. u. Pfannenstiehl, R. 468 Anm.
— u. Veraguth, H. 156, 157, 439.
Wilson, A. u. Crea, R. 77.
— u. Dreaper, W. 506.
Wimmer 291.
— u. Römer 367.
Winand, P. 360.
Windaus, A. 213, 247.
— u. Hauth 411.
Windisch, K. u. Jetter, W. 392.
—, W. 389, 390, 401.
Winkelmann, A. u. Kehrmann, F. 455.
Winmill, Th. u. Hewitt, D. 162.
Winogradow, N. u. Bogajawlensky, A. 202.
Winter, Chr. 24.
Wintgen 275.
Winther, Chr. 130.
Wislicenus, H. u. Muth 515.
Witt, R. u. Skraup, Zd. 239.
Wöhler u. Mather 315.
Wölfl, V. u. Hofmann, K. A. 63.
Woernle, M. u. Gutbier, A. 108.
Wohl, A. 142, 219, 271, 397.
— u. Lasanitsch, M. 141.
Wohlgemuth, J. 258 Anm.
— u. Fuld, E. 250.
— u. Roeder, H. 258.
Wolf, G. 338.
Wolf-Czapek 526.
Wolff, J. u. Fernbach, A. 341.
Wolffenstein, R. u. Böters, O. 360 Anm., 473.
Wollenweber 514.
Wologdine 330, 343.
Wologin 300 Anm.
Wolter, 81, 316 Anm.
Woltmann u. Mostowitsch 335.
Wood, A. u. Campbell, N. 11, 64.
—, S. H. 463.
Woog, P. 428.
Wooton, W. O. 438.
Wootton, H. u. Jones, H. 208, 421.
Wotherspoon, W. 384.
Wrede, F. u. Stock, A. 83.
Wren, H. u. Kenzie, A. 129.
Wuth, B. 509 Anm.
Wyler, M., Friedl, A. u. Weizmann, Ch. 448.

Y.

York u. Schwartz 528.
Young u. Ramsay 32.

Z.

Zacharias 309.
Zailer u. Wilk 302.
Zaleski u. Merunowicz 470.
Zaloziecki 417.
— u. Hausmann 302 Anm. 410, 421.
—, R. u. Klarfeld, H. 133.
Zechentmayer u. Manchot 78.
Zeisel, S. u. Nowack, A. 108.
Zelinsky, N. 184, 186.
— u. Gutt, J. 154, 187.
Zemek 320.
Zerewitinoff, Th. 195.
Zernik 263, 265.
Zettnow, E. 377.
Ziegler 302.
Zielstorff u. Westhausser 291.
Zimmer u. Co. 266.
—, H. 365.
Zimmermann, F. u. Biltz, W. 80.
Zincke, Th. 123, 448.
— u. Glahn, W. 436.
— u. Klostermann, U. 164.
Zingeler u. Werner, A. 104.
Zlobicki, L. 80.
Zöller, H. u. Brand, K. 171, 427.
Zscheye 377.
Zschimmer, E. 519.
Zuew 375.
Zulkowsky, K. † 325, 345.
Zwicker, H. u. Gutbier, A. 87.
Zwingenberger 302.

SACHREGISTER.

A.

Abelsche Hypothese 315.
Abschwächen von Negativen 533.
Absorption und Fluorescenz 25.
Absorptionsspektren 433, 519, 520.
Absorptions- und Drehungsvermögen 25.
Absorptionsvermögen und Brechungsexponent des Lösungsmittels 25.
Acetamino-m-phenylendiamin 474.
Acetchloraminodichlorbenzol 425.
Acetessigester 147.
Acetonchloroform 268.
Acetonkörperausscheidung 254.
Acetylcellulose 180.
Acetylcelluloseemulsion 532.
Acetyldiphenylamin 182.
Acetylen 308; als Fällungsmittel 91; Chlorderivate 471; Emanation 208; physikalische Konstanten des flüssigen und festen 207.
Acetylglykosamin 245.
Acetylnitrat 164.
Ackerböden, schwedische 288.
Additionsgeschwindigkeit von Brom und Jod 43.
Additionsprodukte aus Basen und Bromcyan 200.
Adenin, Kuppelung mit Diazokörpern 238.
Adrenalin 252.
Adsorption, physiologische 234.
Äpfelsäure, titrimetrische Bestimmung 196.
Aerogengas 304.
Äther formicicus 268.
Ätherische Öle 276, 296.
Äthylalkohol im Organismus 236.
Äthylaminopropionaldehyd 219.
Äthylen, Additionsgleichgewichte 204.
Äthylencumarinsäure 142.
Äthylencumarsäure 142.
Äthylenester, ringförmige 188.
Äthylenoxalat 155.
Äthylenoxalester 188.
Äthylester im Organismus 236.
Äthylhydrouracil 170.
Äthylmethylphenylpiperidine 144.
Ätzalkalien, wasserfrei 357.
Agalmagrün 481.
Agar-Agar für Platten und Papiere 529.
Akridine, Halogenphenylverbindungen 450; methylierte 450.
Akridinfarbstoffe 482.
Akridone, Einführung von Phenylresten 450.
Aktinium 62, 63.
Aktivität von Salzen 11.
Alacet 282.
Alaninderivate 136.
Albumosengemisch, Zerlegung 234.
Aldehyde, Reaktion auf 196; Abscheidung 193; beständige Hydrosulfitverbindungen 193; Farbreagens 193; Umwandlung in Ketone 176.
Aldehydsynthesen 429.
Algolfarben 510.
Alizarin 167.
Alizarinsaphirol 486.
Alkali 356.
Alkalichloridelektrolyse, Elektronverfahren 358.
Alkalimetalle, Oxyddarstellung 79; Radioaktivität 64; spezifische Gewichte 71.
Alkalivanadinselenite 90.
Alkaloidbestimmung 270.
Alkaloide 223.
Alkaloidwanderung 270.
Alkohol, Entfuselung 402; Destillierapparat 402; Gehaltbestimmung 402; aus Torf 302; Zerfall 158.

Alkoholatsalze 162.
Alkohole, katalysiert durch violetten Phosphor 68.
Alkoholyse 412.
Alkylidendihydrobenzole 157.
o-Alkylphenole 162.
Allantoin 252.
Allochrysoketoncarbonsäuren 435.
Allophyllotaonin 213.
Alloporphyrin 469.
Allopseudokodeïn 139.
Allylalkohole, Jodierung 161.
Aluminium, Kupferlegierung 331; Welterzeugung 331.
Aluminiumbromid, Verbindung mit Äther 161.
Aluminium-m Kresolat 180.
Aluminiumnitrid 83.
Aluminiumoxyd 79.
Aluminiumtitanid 86.
Ameisensäure als Konservierungsmittel 282; Antiseptikum 400.
Ameisensäuremethylester 158.
Amidolentwickler 531.
Amine, Charakterisierung 194; hexahydroaromatische 128; Phenylierung aromatischer 182.
Aminoäther 219.
Aminoaldehyde 219.
Aminoazoverbindungen 440, 441.
Aminoheptylsäure 221.
Aminoindex 391.
Aminolyse 218.
Aminonaphtole 432.
Aminonaphtolsäuren 432.
α-Amino-γ-oxybuttersäure 221.
Aminooxysäuren 221.
γ-o-Aminophenylbuttersäure 221.
Aminosäuren 220, 244; Abbau 133; Isolierung 240; Verarbeitung der 250.
Aminosäurevorrat bei Fleisch- und Pflanzenfressern 241.
Aminotrimethylcyklohexancarbonsäure 141.
Ammoniak 307; Bildung aus den Elementen 35; Dissoziationsgleichgewicht 34, 74; Reaktionen in flüssigem 38.
Ammoniaksoda; Gleichgewichte 356; Industrie 356.
Ammoniakverbindungen 98.
Ammoniumchromalaunlösung, Gleichgewicht 91.
Ammoniumjodide 159.
Ammoniumpentacalciumsulfat 90.
Ammoniumpersulfatlösung, Haltbarkeit 533.
Ammoniumruthenchlorid 107.
Ammonsulfat im Rauchgase 306; Düngewert 291; Peptonfällung durch 240.
Amygdalin 274.
Amygdonitrilglykosid 274.
Anästhetica 219.
Anhydrid, gemischtes, von Schwefeltrioxyd und Stickstoffpentoxyd 90.
Anhydroekgoninmethylester 271.
Anilidogallocyanine 483.
Anilinnatrium 492.
Anilinschwarz 168, 451, 511.
Anisotheobromin 261.
Anthozoenskelett 260.
Anthracen, Dibenzylderivate 458.
Anthrachinonazin 459.
Anthrachinonfarbstoffe 485; neue Patente 485.
Anthranil 494.
Anthranol 458.
Anthrarufin 485.
Anthrazin 459.
Antimon 333.
Antimonide 85.
Antimonige Säure, Doppelsulfate 91.
Antimonpentafluorid 74.
Antimonwasserstoff, Zersetzung 38.
Apomorphin 225.
Aposafranin 456.
Aquoamminkobaltsalze, basische 104.
Aquobasen 109.
Aquoverbindungen 98.
Arachinsäure 247.
Arecaïdin, Synthese 271.
Arecaïdinaldehyd 220.
Argentotyppapier 532.
Arginin 239.
Aromatische Basen, Arylierung 473.
Arsanilsäure 270.
Arsen 332.
Arsendisulfid 82.
Arsenide 85.
Arsenodoppelsulfate 91.
Artsverwandtschaft 235.
Aryldinaphtakridine 450.
Arylpiperidine 190.
Asparagin, physiologische Wirkung 293.
Asphalt 422.
Atomgewicht und Brechungsexponent 15.
Atomgewichte 60.
Atomrefraktion 203.
Atomvolumen und Wertigkeit 13.
Atoxyl 89, 270.
Auerstrumpf 307.
Auramin, NH_2-Nachweis 444.

Auskopierpapiere 532.
Austernschale 260.
Autan 262.
Autochrombilder 525, 526.
Autochromplatte 524; Entwickelungsdauer 525.
Autoxydation, neue Theorie 42.
Avenin 237.
Azetaon-Cyklooctanon 185.
Azinfarbstoffe 483.
Azinsynthese 167.
Azodicarbonamidoxim 157.
Azofarbstoffe 437, 476; Erzeugung waschechter auf der Faser 480; Fettsäurerest enthaltende 480; nachchromierbare 477; neue Patente 476; Reduktion 441; Rosanthrengruppe 480.
Azohydrazinsulfosäuren 441.
p-Azophenole 145; Isomerie 440.
Azoverbindungen, Übergang in Hydrazokörper 157.
Azoxoniumverbindungen 455.

B.

Badeplatten 527.
Barbitursäuren, Reduktion äthylierter 169.
Basen, Addition von H_2S 161; Aufspaltung cyklischer 189; Oxydation aromatischer 167; Theorie der 108; Vorkommen im Harn 254.
Baumwolldisazofarbstoffe, direkt ziehende 479.
Baumwolle, Hygroskopizität 504.
Baumwollsamenöl 412.
Becchische Reaktion 280.
Behensäure 415.
Beleuchtung, photographische 523.
Benzidine 171.
Benznitrolsäure 158.
Benzoesäure, Sulfurierung 428; Ausscheidung beim Hammel 236.
Benzoflavol 450.
Benzoylglykuronsäure 236.
Benzylacetessigester 169.
Benzyläthylpropylsilicyloxydisulfosäure 146.
Berberinalkaloide 271.
Bernsteinsäure als Gärungserzeugnis 398.
Berylliumacetat 96.
Berylliumpikrat 97.
Betain 394.
Bettsche Bleiraffination 338.
Bicarbonatopentammine 106.
Bicyklosantalol 210.
Bier, Erzeugung 386; Rohmaltosebestimmung 401; Trübungen 401.
Bierbereitungen, vergleichende 401.
Biersarzinen 393.
Bierwürze, Endvergärungsgrad 399.
Bindungen, Reagens auf mehrfache 410.
Bios 396.
Bisaquosalze 101.
Bisazoxymethan 223.
Bisdiphenylmethylbiphenyl 212.
Bismutum bisalicylicum 262.
Bisnitrophenoxyessigsäureester 127, 178.
Bis-p-nitrophenoxymalonsäureester 127, 177.
Biuretbase, Spaltung 258.
Blei, Elektrolyse 338; Potential des vierwertigen 49; Röstreaktionsprozeß 338; Schachtöfen 338; Topfröstung 337; Verblaseverfahren 338; Vorkommen mit Uran 63; Weltproduktion 337.
Bleicarbonat 92.
Bleiglätte, Schmelzpunkt 338.
Bleiglanz, Schmelzdiagramme 338.
Bleisäure, kolloidale 94.
Blenal 262.
Blitzlichtgemische 523.
Blut, schwer koagulabler Eiweißkörper des 248; Eisengehalt 249.
Blutalbumin, fällbare Peptone 240.
Blutfarbstoffe 248, 470, 520.
Blutfebrin 237.
Blutjekorin 248.
Blutviskosität 248.
Bobbinit 315.
Boden, Stickstoffanreicherung 289.
Bodenanalyse 288.
Bodennährstoffe 289.
Boride 85.
Borneoöl 421.
Borovertin 262.
Borultramarin 96.
Branntwein 402.
Brasilin 460, 462.
Braugerste, Bewertung 387.
Braunkohlengas, teerfrei 304.
Brauselimonade 282.
Brauwasser, Bedeutung der Kalksalze 399.
Brechungsvermögen wässeriger Lösungen 24.
Brennereiantiseptikum 400.
Brennereischlempe 403.
Brennstoffe, flüssige 304.
Brenzcatechinphtaleïn 447.
Brillantgrün 146.
Bromallylacetessigester 177.

Brombeerkernöl 410.
Bromguajacylamyläther 219.
Bromide, wasserfrei 76.
Bromindigo 493.
Bromsilber, Lichtempfindlichkeit 531.
Bromsilberkorn 529.
Bromural 263.
Brownsche Bewegung 29.
Bruntonscher Röstofen 333.
Bunsenbrenner, Flammenspektrum 71.
Butter, Fettsäuren der 279.
Butterfette, Zusammensetzung 413.
Butylalkohol, Spaltung 134.
Butylbenzol 169.

C.

Cadmium, Welterzeugung 332.
Cadmiumoxyd, Reduktionstemperatur 332.
Cäsiumnitrit 88.
Calcium, spezifisches Gewicht und Verbrennungswärme 68.
Calciumborate 96.
Calciumcarbid, Stickstoffaufnahme 38.
Calciumcyanamid 95, 362.
Calciumhypochlorit 358.
Camphen 158.
Campher, Bestimmung 196; künstlicher 166.
Campherersatz 182.
Canariöl 410.
Carbäthoxylglycylglycinester 148.
Carbid, Jahresproduktion 308.
Carbide 84.
Carbinolhydroxyl, Austausch durch SH 444; Reaktionsfähigkeit 444.
Carbonsäuren, Darstellung aromatischer 176.
o-Carboxybenzoylessigsäure 166.
Carnitinsalze 251.
Carotin 213, 233, 470.
Carvestren, Synthese 210.
Carvomenthen 209.
Catechin, Konstitution 463.
Catecholgerbstoffe, Isolation 515.
Cedren 210.
Cellulose 214, 504.
Celluloseacetat 301 Anm.
Celluloseperoxyd 504.
Cerebrospinalflüssigkeit 252.
Ceresin 422.
Chaulmugraöl 409.
Chaulmugrasäure 410.
Chemiluminescenz 13.
Chilesalpeter 290, 359.
Chinabasen, Titration 272.
Chinaldin, Kondensation mit Aminobenzaldehyden 451.
Chinazolinderivate 191.
Chindolin 449.
Chinitrol 164.
Chinoide Struktur, Vorstellung der 443.
Chinole, Umlagerung 156.
Chinolinderivate 448.
Chinolinfarbstoffe 482.
Chinone, Gruppenreagens 194.
Chinonimide 167.
Chinonimidfarbstoffe 451, 482; neue Patente 482.
Chinonimin 168.
Chinonphenyldiimin 168.
Chinonphenylhydrazone, Umlagerung in Oxyazoverbindungen 157.
Chinonphenylmonoimin 452.
Chitin 245.
Chlor 357.
Chloraniline 181.
Chloratotrimerkuraldehyd 316.
p-Chlorbenzaldoxim 145.
Chlorierungen 162.
Chlorkalk 358.
Chlormethylsulfat 228.
Chlornatrium, Vorkommen im Blute 248.
β-Chloromorphid 224.
Chlorophan 72.
Chlorophyll 213, 233, 468, 520.
Chlorophyllin 469.
o-Chlorphenol 153.
Chlorpikrin 164.
Chlorwasserstoff, Assoziation in Nitrobenzol 73.
α-Cholestanol 214, 411.
α-Cholestanolcyklocholesterin 214.
Cholesten 214.
Cholesterin 213, 247, 249, 250, 411.
Cholesterinsuspensionen, Zerlegung 235.
Cholin 252.
Chondroitinschwefelsäure 253.
Chromalaunfixierbad 535.
Chromichlorid 99.
Chromsäure, Reaktionsmechanismus durch Jodwasserstoff 42.
Chromsulfat 91.
Chrysanilinbildung 167.
Chrysazin 485.
Cincholoiponsäuren 141.
Cinchoninsäureester 174.
Cinnamenyldichlorketon 443.
Citarin 263.
Citralozonide 217.

Coagulosen 244.
Cocaine 271.
Cöroxonium 491.
Cörthionium 491.
Cofermente 257.
Colbyofen 328.
Columbowurzel 271.
Conidin, Numerierung 120.
Coryfin 263.
Crackinggase 419.
Craqueléglasur 364.
Cumarine, Nitrobenzolazoderivate 434; Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid 462.
Cuorin 247.
Cuprisulfidhydrosol 83.
Cuprosulfat 90.
Cyanhydrine 160.
Cyaninfarbstoffe 448.
Cyanketophenylbuttersäureester 431.
Cyansilber, Lichtempfindlichkeit 517.
Cyanverbindungen 307.
Cyanwasserstoff, Bildung aus den Elementen 37.
Cyklobutan 184.
Cyklobutanol 187.
Cyklobuten 187.
Cyklobutylcarbinol, Isomerisation 185.
Cyklogallipharate 514.
Cyklolemonylidenpropenal 215.
Cyklononanon 186.
Cyklooktan 186.
Cyklooktanon 185.
Cyklopentasulfosäure 228.
Cyklopropancarbonsäureester 183.
Cyklopropansäuren 184.
Cystin 241.
Cystopurin 263.
Cytosin 238.

D.

Dampfdichtebestimmungen 14.
Dampfdruckmessung verdünnter Nitratlösungen 24.
Daua-Daua-Fett 410.
Daucin 223.
Deckersche Formel 514.
Dekahydroderivate 159.
Dellwik-Fleischersches Verfahren 305.
Dephophor 513.
Desamidoglobulin 239.
Desoxykodeïn 227.
Desoxyveronal 170.
Dextrinlösungen 392.
Diabetes bei Fröschen 246.
Diacetylcarbonsäure 217.
Diacetylindigweiß, Isomere 464.
Diäthylendiamminkobaltisalze, Cis-Trans-Isomerie 103.
Diaminfarben, Lichtechtheit 508.
Diaminonaphtalinderivate 431.
Diaminonaphtoxazon 454.
Diaminophosphatid 239, 247.
Dianthren 511.
Diapositive 524.
Diaquodiäthylendiamminkobaltisalze, Stereoisomerie 104.
Diaquotetramminchromisalze 100.
Diastase 391, 392.
Dia-Stereomerie 121.
Diazoaminoazoverbindungen 441.
Diazobenzolimid 223.
Diazoessigester 198.
Diazoniumsalze 437.
Dibenzyl 169.
Dibromanthranilsäure 429.
Dibromdiallylacetessigester 177.
Dibromdimethylaminoanthrachinone 457.
Dibromochromibromid 99.
Dibromphenanthrenchinon 435.
p-Dibromphtalsäure 430.
Dichloranthraflavinsäure 485.
Dicinnamenylchlorcarbinol 443.
Dicyandiamid 95, 313.
Dicyklobutan 187.
Dicyklohexyl 159.
Dicyklohexyläthan 159.
Digitoxin 275.
Dihydroanthrazin 459.
Dihydrophenonaphtakridin 450.
Dihydrophtalsäuren 138.
Dihydrophytosterin 411.
Dihydroxodiaquodiamminchromibromid 100.
Dihydroxotetramminplatinichlorid 105.
Diketopiperazin 221.
Dimethoxyferriformiat 229.
o, p-Dimethoxyphenyltriketobutan 216.
Dimethylaminophenonaphtoxazon 454.
Dimethyldianthrachinonyl 460.
Dimethylketen 216.
Dimethylsulfat 472.
Dinitroacetin 312.
Dinitroaminophenol 426.
Dinitroformin 312.
Dinitroglycerin 164, 312.
Dinitrotoluole, elektrolytische Reduktion 171.

Dinitroverbindungen 150; elektrolytische Reduktion 426.
1,6-Dioxyanthrachinon 457.
Dioxychindolin 448.
Dipeptide, Verhalten aktiver gegen Pankreassaft 175.
Diphenylharnstoffchlorid 192.
Diphenylmethan 159.
Diphenylmethanfarbstoffe, Darst. 444.
Dirhodanatorhodanide 100.
Dirhodanatotetramminchromisalze 100.
Disazofarbstoffe 477.
Dispersionsvermögen wässeriger Lösungen 24.
Dissoziationen 33.
Ditetraoxybutylpyrazin 245.
Doebnersches Violett 442.
Doppelbindung, Halogenaddition 160.
Doppeloxyde 87.
Doppelsalze 76.
Drehungserscheinungen, abweichende 379.
Drehungssteigerung bei Komplexbildung 131.
Dreifarbenkopien 526.
Dreiring, Sprengung 184.
Drogen, Gehaltsbestimmung 276.
Düngungsversuche 290.
Duplobenzylidenthioaceton 121.
Dysprosium, Atomgewicht 72.

E.

Edelgase, Schmelz- und Siedepunkt 60.
Edelsteine, Färbung durch Radiumbromidbestrahlung 64.
Edersches Gemisch 516.
Edestin 239.
Eialbumin 238.
Eigelb, Phosphatide 239.
Eikosylalkohol 247.
Einbadverfahren, Chromanalyse 514.
Eisen, Carbidbildung 84, 330; Gewinnung im Fichtelgebirge, Eifel, Harz, Dill 321; Gewinnung in Innerösterreich, Dacien u. Mösien 320; kolorimetrische Bestimmung im Wasser 284; Lösungsfähigkeit für Kohlenstoff 329; passives 51, 69; Passivierung u. Aktivierung 330; Potential 49; Reduktion 84, 330; spezifische Wärme 329; Stickstoffeinfluß 330; Theorie des Rostens 330; Titaneinfluß 330; Urgeschichte 320; Vanadiumeinfluß 330; Weltproduktion 321.
Eisenbogenspektrum 521.
Eisenchloride, kolloidale basische 30.
Eisencyanverbindungen 94.
Eisenerze 322, 323; magnetische Anreicherung 323; Entphosphorung 323; Scheidertypen 323; Verhüttung zinkhaltiger 324.
Eisenhüttenwesen im Altertum 320.
Eisenhydrat 92.
Eisenindustrie 321.
Eisenkohlenstoff, Einfluß von Silicium 329.
Eisenkohlenstofflegierungen, Erkaltungsvorgänge 329; Erstarrungsvorgänge 329.
Eisenlegierungen 325.
Eisenmethylate 92.
Eisennitrososulfide 88.
Eisenoxydul, Reduktion 37.
Eisenoxyduloxyd, Reduktion 37.
Eisenpentacarbonyl 95.
Eisenportlandzement 325.
Eisensulfide, Reduktion 332.
Eisentherapie 267.
Eiweiß, Abbau 243; Assimilation 244; Verdauung 239.
Eiweißspaltung 239.
Eiweißsubstanzen, Bildung durch Mikroorganismen 236.
Eiweißumsatz 294.
Eksantalderivate 121.
Elastin 240.
Elektrochemisches Äquivalent u. Temperatur 46.
Elektrolyte, Affinitätskonstanten amphoterer 204.
Elektronen 12.
Elektrostriktion 204.
Elemente, einatomige 60; Umwandlung 11.
Emanosol 268.
Emeraldin 168, 452.
Emissionsspektren 520, 521.
Emodin 457.
Emulsin 273.
Emulsionsbereitung 528.
Endotryptase 397.
Enolform 439.
Enteiweißung 234.
Entwickler 530, 531.
Entwicklungspapiere 519.
Enzymwirkung 255.
Eosine aus Oxyphtalsäuren 448.
Ephedrin 271.
Epizuckersäure 242.

Erbse, Legumin 237.
Erdölbildung 236, 302, 415.
Erdöle, Aktivität 133.
Erepsin 239.
Ergotoxin 270.
Erhitzung, elektrische von Luft und Schmelzfluß 78.
Erze, Verhüttung titanhaltiger 324.
Erzschmelzen auf der Schwäbischen Alb 320.
Escalinpastillen 268.
Essig 403; empyreumatische Substanzen 404.
Essigbakterien, Alkoholoxydase 397.
Essigsäureanion, Entladungspotential 53.
Esterbildung, Messung 175.
Esteriflkation, Mechanismus 181.
Esterverseifung, katalytische Sänrewirkung 41; Messung 175.
Eucol 263.
Euscopol 263.
Excelsin 237.
Explosionsgrenze 303.
Explosivstoffe 308.
Extraktionsapparat für α-Naphtylamin 474.

F.

Fäden, künstliche 215.
Färbetheorie 505.
Färbungsermittelung 437.
Farbe u. Konstitution 205, 433.
Farbenphotographie 524.
Farbrasterplatten 524.
Farbstoffe, Ausbleichen 518; Nachweis auf der Faser 511; Titration basischer 437.
Ferment, Harnsäure zerstörendes 252.
Fermente 255.
Fermenthydrolyse 175.
Fermentreaktion, umkehrbare 175, 256.
Fernphotographie 528.
Ferrimethylate 229.
Ferrisalze, Alkalisulfidfällung 81.
Ferro-Cupro-Sulfide 343.
Fett im Hundeharn 255.
Fette, Alkoholextraktion 414; Extraktionsmittel 414; Identifizierung tierischer 280.
Fettsäureester, Spaltung 175.
Fettsäuren der Butter 279; Neubildung höherer 247.
Fettspaltung, fermentative 246.
Feuchtigkeit, Reagens auf 77.
Fibrazit 301 Anm.
Fibrinogen 238.
Filixgerbsäure 514.
Filixsäure 275.
Fixierbad 535.
Fixiernatron, Zerstörung 535.
Flammenspektren 520.
Flavanthren 460.
Flavonfarbstoffe 462.
Flavopurpurin 485.
Fluor 228.
Fluoren 160.
Fluoresceïne aus Oxyphtalsäuren 448.
Fluorescenz 436, 437; u. Absorption 25.
Fluorescenzspektren 520.
Fluoroform 268.
Flußeisen 326.
Flußsäure, wasserfrei 73.
Forgenin 264.
Formaldehyd, feste Polymere 153; gasförmiger aus polymerem 154; katalytische Darstellung 168, 472; verschiedene Modifikationen 44.
Formaldehydgerbung 513.
Formaldehydpräparate, stabile 508.
Formidin 264.
Formoltitrierung 258.
Fournetsche Reihe 331.
Frauenmilch 250.
Fremdkörper, Ausscheidung 235.
Froschlaichbildung in Saccharose haltenden Flüssigkeiten 377.
Fruchtäther, Verwendung künstlicher 283.
Fruchtsäfte 282.
Fructol 282.
Fuchsinbildung 167, 445.
Fuchson 442.
Fucose 135.
Furazane 191.
Furoxan 192.
Furunkulin 276.
Fuselamylalkohole 134.
Futtermittel, süßschmeckendes 383.

G.

Gärung, Phosphatzusatz 397; Salzeinfluß 395; Verlauf 397.
Gallamid 531.
Gallensäuren 250.
Gallocyanin 483; Einwirkung von Anilin 454.
Gallocyaninfarbstoffe 482.
Gamboge-Butter 410.
Gasglühlicht 307.

Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Salzlösungen 21.
Gefrierpunktsmessungen in konzentr. Schwefelsäure 28.
Gelatinekochsalzprobe 513.
Gelbfilter 528.
Generatorgas 304.
Gerbstoffe, quantitative Bestimmung 515; Farbreaktionen 514; Reagenzien auf 514.
Gerbversuche 512; mit seltenen Erden 513.
Gerste, Anbaufläche 386; Eiweißgehalt 388; Extraktbestimmung 388; Korngewichtsbestimmung 389; Phosphorsäuregehalt 389; Physiologie 388; Stärkebestimmung 388; Stärkegehalt 383.
Gerstenbonitierer 389.
Gerstengraupenabfälle 297.
Gerstenkorn, Samenschale 389.
Geschoßtreibmittel 313.
Getränke, alkoholfreie 282; kohlensäurehaltige 283.
Gewürze, Gehaltsbestimmung 276.
Gichtgas 324.
Gichtverschluß 323.
Gips, Löslichkeit in Zuckerlösungen 380.
Girodofen 328.
Gläser, Ultraviolettdurchlässigkeit 519.
Glaukophansäure 462.
Gleichgewicht, Kohle und Gas 32.
Gleichgewichte 76; Berechnung 33.
Gleichgewichtsisomerie 128.
Gliadin 237, 239.
Globulin 238.
Glutaconaldehyd, Dianilide 448.
Glutenin 237.
Glyceride, Synthese 408; Umwandlungspunkt 409.
Glycerin als Gärungserzeugnis 398.
Glycerinäther 158.
Glycerinnitrate 164, 312.
Glycyl-d-alanin 240.
Glycylvalinanhydrid 240.
Glycyrrhizin 275.
Glykocholsäure 250.
Glykogen 244, 245.
Glykosamin 245.
Glykoside 273.
Glykosurie 252.
Glykuronsäuren, gepaarte 245.
Glyoxal 154.
Glyoximperoxyde 191.
Glyoxylsäure 145.
Gold 339; Chloration von Erzen 340; Cyanidlaugerei 340; elektrochem. Verhalten 51; elektrolytische Fällung 340; Flüchtigkeit 340; passives 51; Tiefseeproben 340.
Goldanode, passive 69.
Gramineen 292.
Graphitbildung 329.
Gröndalsches Verfahren 328.
Grubengasluftgemische, elektrische Zündung 303.
Gründüngungspflanzen 372.
Grünmalz, Absterben der Wurzelkeime 391.
Guajakol, Azoderivate 441.
Guanin 242.
Guanylharnstoff 148.
Gußeisen 325.

H.

Habersche Schema 171.
Hämatoxylin 460.
Hämin, Derivate 249.
Hämmerbarkeit, binärer Legierungen 331.
Hämolyse 249.
Hämopyrrol 249.
Hafer, Entwickelung 287.
Halme, Einfluß von Mineralstoffen 292.
Halochromie 443.
Halogen, Ersetzbarkeit durch Hydroxyl 438.
Halogenaniline 425.
Halogendoppelsalze 86, 87.
Halogene, Verbindungen miteinander 44, 74.
Halogeneintritt 425.
Halphensche Reaktion 280.
Hammeltalg 281.
Handelsspirituosen, Untersuchung 402.
Harn 252.
Harnsäure 253; Titration 258.
Harnstoff, Kondensation mit Malonsäurederivaten 191.
Hartguß 329.
Hauptvalenz, Übergang in Nebenvalenz 105.
Hautpulver, chromiertes 515.
Hefe, Fuselölbildung und Eiweißaufbau 398; Giftwirkungen 394; physiologischer Zustand 394; Stickstoffernährung 394.
Hefeextrakte 276.
Hefegut, Säuerung 400.

Hefeninvertase 396.
Hefepreßsaft 396.
Heferassen, Gärkraft 398.
Heizapparat, Bestimmung des thermischen Effektes 305.
Heizwertbestimmung 300.
Helgotanum bromatum 264.
Helium, Nachweis 61.
Herapathitreaktion 272.
Héroultscher Kippofen 328.
Herzmuskel 247.
Heskett-Morre-Prozeß 327.
Heterocyklische Klasse, neue 192.
Heuschreckengrün 283.
Hexabromindigo 493.
Hexabromoleïn 409.
Hexahydrobenzaldehyd 154.
Hexahydrophenol 159.
Hexanitrodiphenylamin 314.
Himbeerkerne 282.
Himbeerkernöl 410.
Histidin 251.
Hitzekoagulation 239.
Hochofenschlacke 324.
Hochofensteine, Zerstörung 324.
Hochspannungslichtbogen 362.
Holzcellulose 301.
Holzkohlen-Hochofenindustrie 324.
Homohydrocarbostyril 221.
Honig 282; Verschneiden 380.
Honigessig 404.
Hopfen 386.
Hopfenbitterstoffe 392.
Hordeïn 237.
Hordenin 392.
Huntington-Heberlein-Prozeß 337.
Hydnocarpussäure 411.
Hydratformel 20.
Hydrattheorie 19.
Hydrazinchlorat 84, 316.
Hydrazinsalze, Oxydation 84.
Hydrazonkörper, Übergang in Azoverbindungen 157.
Hydrazoverbindungen 171.
Hydrocellulosen 215.
Hydrochinon, Kondensation mit Benzaldehyd 445.
Hydrogenisation 159.
Hydrol, Kondensation mit Naphtol und Phenoläthern 445.
Hydrolyse 172; stufenartige 407.
Hydrophenanthrene 159.
Hydrosulfit 376.
Hydrosulfitpräparate, stabile 508.
Hydroxoaquodipyridindiamminsalz 106.
Hydroxoaquotetrammine 105.
Hydroxobasen 108.
Hydroxonitrotetrammine 105.
Hydroxopentamminkobaltisalze 106.
Hydroxoverbindungen 98.
Hydroxyde, Silber- und Quecksilbernitrateinwirkung 80.
Hydroxylgruppe, quantitative Bestimmung 195.
Hydroxyverbindungen, Leitvermögen 128.
Hypovanadinsäurehydrat 90.
Hypoxanthin 242.
Hystidin 241.

I.

Ichthylepidin 237.
Imidderivate, komplexe 195.
Imidooctammindioldikobaltisalze 103.
Indaminsynthese 167.
Indanthren 458, 487, 510.
Indenobenzopyranole 461.
Indigbraun 463.
Indigo 492; Analyse 463; elektrolytische Reduktion 464; neue Patente 492; Vorkommen und Gewinnung 463.
Indigotin 463; Isomere 463.
Indikan, Isolierung 463.
Indikatoren 192.
Indirubin 463.
Indolalanin 241.
Indophenin 465.
Indoxyl 530.
Indoxylringschluß 191.
Induktionsöfen 329.
Induline 167.
Initialzündung 315.
Inosinsäure 242.
Inosit 135, 389.
Inversion, optische 131.
Invertase, maltasefreie 396.
Invertin 257.
Invertzucker, Bestimmung 378.
Ionen, antagonistische Wirkungen 235.
Ionenbeweglichkeit 47.
Ionentheorie 20.
Ionium 62.
Iridiumoxalat 93.
Isatin 463, 494; Bildung von Derivaten aus Dichloressigsäure 464; Natriumsalz 465; Phenolkondensation 446; Synthesen 464.
Isatinäthylimide 465.
Isatinpiperidblau 465.
Isobutyl 155.
α-Isofettsäureester 162.
Isokodeïn 224, 227.

Isoleucin 134, 241.
Isomorphin 224.
Isomorphismus der Elemente 18.
Isonaphtsultam 432.
Isopropylalkohol 159.
Isorhodanatoaquotetramminkobaltsalze 104.
Isorosindon, Einwirkung von Hydroxylamin 455.
Isorottlerin 275.
Isoserin 136.

J.

Japansäure 411.
Japanwachs 411.
Jod, monoklines 65; Reaktionen mit starker Lauge 87.
Jodaufnahme in Geweben 260.
Joddampf, Spektrum 65.
Jodgorgosäure 260.
p-Jodguajakol 264.
Jodidlösung, Absorptionsspektrum 65.
Jodlösung, Absorptionsspektrum 65.
Jodpräparate 217.
Juglon 457.

K.

Kaffee, koffeïnfreier 284.
Kaffeebohnenöl 414.
Kakao 283.
Kali, Bestimmung in Düngemitteln 286.
Kalitypiepräparation 532.
Kalium, Atomgewicht 71.
Kaliumamidozinkat 108.
Kaliumdoppelchromat 87.
Kaliumsiliciumfluorid 86.
Kalksalpeter 290.
Kalkstickstoff 290.
Kalkstoffwechsel 260.
Kalomelnormalelektrode, absolutes Potential 48.
Kammerofen 306.
Kammerprozeß, Theorie 354.
Kammgarn 502.
Kampfer, Ersatzmittel 314.
Kaoline 364.
Kartoffel 386; Düngungseinfluß 292; Solaningehalt 389; Stärkegehalt 390.
Kartoffelbrennereien, Infektion 400.
Kartoffelmaische, Alkoholgehaltbestimmung 402.
Kaseïn, Einwirkung von Bromlauge 239; Pankreasverdauung 240.
Katalyse 174.
Kautschuk, Vulkanisationstheorie 161; Analyse 196.
Kautschukartige Substanz 414.
Keratin 237.
Kernbromierung 425.
Ketene 216.
Ketonsulfoxylate 193.
Ketotetramethylen 185.
Kiesabbrände, Verhüttung 324.
Kieselsäure, kolloidale in Tonen 364; Löslichkeit 94
Kindermilch 279.
Kjellinofen 328.
Knallgas, Geschwindigkeit der Vereinigung 39.
Knallquecksilber 316.
Knallsäure 159, 316.
Knochenerweichung 251.
Koagulation 238.
Kobalt 334.
Kobaltäthylammoniumsalz, neues 89.
Kobaltchlorür 75.
Kobaltimolybdate 88.
Kobaltinitrite 89.
Kobaltipentammine 106.
Kodeïne 139, 224.
Kohlensäure, Addition 161.
Kohlenstofftetrafluorid 228.
Kohlenwasserstoffe 432; gefärbte 435; neue 184; Spaltung in Elemente 158; Oxydation 165.
Koilin 238.
Kokosfett, Nachweis 412.
Kolloidale Lösungen, Filtration 29; magnetoptische Eigenschaften 30; Oberflächenspannung 30; Systematik 29.
Kolloide, Bildung und Ausflockung 30; Diffusionsvermögen 29; quellungs- und nicht quellungsfähige 31.
Komplexsalze, aktive aus Propylendiamin 107.
Kompressibilität fester Elemente 15.
Konservierungsmittel 282.
Konstitution und Farbe 205, 433.
Kontaktschwefelsäure, Kinetik 39.
Kopierlicht 522.
Kopierverfahren mit Wolfram- und Molybdänsalzen 535.
Korksäure 186.
Kreatin 254, 255; Bindungsweise im Muskel 251.
Kresole 268.
β-Kresotinsäure 176.
Kristalle, flüssige 201; Schmelz- und Klärungskurven 202.

Kristallglasuren 364.
Kristallinische Körper, schraubenförmige Einwickelung 202.
Kristallisationsgeschwindigkeit isomorpher Mischungen 44.
Kristallisieren, doppeltes 152.
Kristallsoda 356.
Kritische Temperatur von Lösungen 28.
Küpenfarbstoffe 487, 510.
Kunststeine 325.
Kupfer 340; Elektrolyse 342; Fällung aus Grubenwässern 343; Hüttenrauch 341; Kohlenstaubfeuerung 341; Legierungen 343; passives 51; Schacht- und Flammöfen, Konverter 342; Topfröstung 341; Verhüttung 341.
Kupferammonpolysulfid 82.
Kupfererze, Entschwefelung 341.
Kupferoxydul, Filtration 378.
Kupferrohre 342.
Kupfersuperoxyd 81.
Kupferverbindungen, Absorption komplexer 56, 519.
Kussin 275.

L.

Labencym in der Lohblüte 259.
Labfermentgehalt 259.
Lactalbumin 237.
Lactam-Tautomerie 148.
Lactim-Tautomerie 148.
Lactoformol 400.
Lactone 188.
Lävulosazin 245.
Lävulose im Kälberharn 255.
Lagermetall 332.
Lash-Prozeß 327.
Leber 249; Autolyse 250.
Leberferment 259.
Leberlipase 257.
Lecithin 247.
Lecithinsuspensionen, Zerlegung 235.
Lederbildung 513.
Legierungen 72, 73, 331; Konstitution und elektrisches Leitvermögen 45; Potential gegen reine Metalle 45.
Leguminosen 292.
Leimanalyse 513.
Leitfähigkeit 47; Abnahme bei Mischkristallbildung 46; abnorm hohe und Lösungsmittel 47.
ε-Leucin 220.
Leucinderivate 136.
Leucinimid 238.
l-Leucyl-d-glutaminsäure 240.
l-Leucyl-d-valinanhydrid 238.
Leukocyten 243.
Leukosin 237.
Licht, Freiheitsgrad 56; katalytische Wirkung 54; ultraviolettes 518, 519; Verschiebung des Gleichgewichtes durch 54.
Lichtabsorption 435.
Lichtbild, latentes 529.
Lichtbrechung 208.
Lichtfilter 527.
Lichtketten 517; galvanische 56.
Lichtquellen, künstliche 522.
Lichtwirkungen 173, 516, 517.
Lignocellulose 301 Anm.
Linienraster 525.
Linienspektren 13, 522.
Lipase im Darmsaft 247.
Lithiumoxyd 79.
Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln 25; von Salzen in Wasser-Alkohol-Gemischen 25.
Lösungen, nichtwässerige 26.
Lösungsgeschwindigkeit 44.
Lösungsmittel, Einfluß auf chemische Reaktion 199; geschmolzene Salze als 28.
Lösungsvorgang 23.
Lösungswiderstand, Beeinflussung durch Magnetfeld 47.
Luft, Leitfähigkeit durch Phosphor 68; Verunreinigung 306.
Luftsalpeter 35, 78, 360.
Luftstickstoffverwertung 362.
Luminescenz 436.
Lunkern, Vermeidung des 327.
Lunkerthermit 327.
Lutecium 72.

M.

Mälzen, Parallelversuche 390.
Mästungsversuche 297.
Magnesiumderivate, Umsetzung organischer mit ungesättigten Verbindungen 197.
Maizenafutter 297.
Malonal 264.
Malonsäureester, Einführung der Nitrophenoxyreste 178; Umsetzung mit Triphenylcarbinol 178; Verkettung zweier 177.
Malz, Analyse 390; Bonitierung 390; Sinkprobe 392; Trubausscheidung 392; wasserlösliche Bestandteile 391.

Malzauszüge, Fällung mit Phosphorwolframsäure 391.
Malzgerbstoff 391.
Malzpräparate, Anwendung in der Textilindustrie 511.
Mangantetrachlorid 75.
Mangantrichlorid 75.
Mangroven für Gerbzwecke 515.
Marmelade 282.
Martinprozeß 326.
Mehl, Bleichen 383.
Mehrfarbengrunddruck 536.
Meldolablau 454.
Mennige, Prüfung 267.
Mercerisieren 215.
Merkaptidverseifung 175.
Merkuridipropionsäure 229.
Metaldehyd 154.
Metallamminverbindungen 107.
Metallammoniake, mehrkernige 101.
Metallbogenspektren 521.
Metallcyanide 95.
Metalle, Passivität 51; Sprödigkeit 330; Ventilwirkung 51.
Metallgefüge 331.
Metallgewinnung, Statistik 320.
Metallkolloïdlösungen 29.
Metallnebel 48.
Metalloxyde, Vakuumunbeständigkeit 80.
Metallsalze, Hydrolyse 40.
Meteoreisen, Vergleich mit Stahl 327.
Methan, Bildung aus den Elementen 37; Ionisierungskurve 207.
Methangleichgewicht 206.
o-Methoxyphenyltriketobutan 216.
Methoxyphtalsäure 430.
Methylakridin, Kondensation mit Aminobenzaldehyden 451.
Methylamin 255.
Methylaminochinolin 437.
Methylbicyklooktan 209.
Methylchindolanol 449.
Methylencyklohexan 208.
Methylglyoxal 398.
Methylharnstoff 255.
Methylindigo 464.
Methylindigotin im Harn 253.
Methylnitrolsäure 158.
γ-Methylpyridin 254.
Methylthebaol 224.
Milch, Formaldehydzusatz 279; Keimgehalt 279; Konservierungsmittel 279; refraktometrische Untersuchung 279; Vereinbarungen über 278; Wasserzusatz 279.
Milchertrag und Fettgehalt 295.
Milchproduktion 294, 295.
Milchsäure, Fabrikation 425; als Gärungserzeugnis 398.
Milchsekretion 294, 295.
Milchzusammensetzung, Fütterungseinfluß 296.
Milznucleoproteïd 238.
Mineraldüngung 291.
Mineralgerbung 513.
Mineralschmieröl 422.
Mingin 254.
Moldispersion 203.
Molekulargewicht, Berechnung 14.
Molekulargewichtsbestimmungen 27.
Molekulargrößen verschiedener Salze 75.
Molkenalbumose 250.
Molrefraktion 203.
Molybdän 69.
Molybdändoppelcyanide 95.
Molybdänhexafluorid 74.
Molybdänsäure, Doppelsulfate 91.
Monochloramin 84.
Monochlorhydrin 162.
Monochlorochromsulfat 99.
Monotol 264.
Montanwachs 302.
Morphimethine 139.
Morphin 224, 226.
Morphinbrommethylat 264.
Motoisomerie 145, 151.
Muskel 250, 251; Autolyse 251; Extraktivstoffe 251.
Muskelferment 259.
Muskelprotoplasma 251.
Muskovaden 376.
Mutarotation 131, 214.
Myocardium 247.
Myrtenol 212.
Myrtensamenöl 410.

N.

Nährstoffaufnahme 289.
Naphta 422; Drehungsvermögen 133.
Naphtalin, Raumanschauung 430.
Naphtbromindigo 493.
2,6-Naphtochinon 436.
α-Naphtochinon 166.
α-Naphtol, Nitrobenzolazoderivat 434.
Naphtolderivate, Einwirkung aromatischer Basen auf 432.
Naphtolgerbung 513.
1,8-Naphtylaminsulfosäure, inneres Anhydrid 432.

β-Naphtylbenzylamin 130.
2,3-Naphtylendehydrazin 432.
Natracetessigester 177.
Natriummalonester 177.
Natrium perboricum 264.
Natriumphenylcarbonat 176.
Natriumthiosulfat, Nachweis im Fleisch 281.
Naturkupfer 179.
Nebenniere 252.
Negativlack 525.
Neo-Ytterbium 72.
Neurokeratin 238.
Niamfett 414.
Nickel 334; Bestimmung 335; Nachweis 69; schmiedbares 335; Trennung von Zink und Kobalt 68, 69.
Nickellegierungen 335.
Nickelsuperoxyd 80; -Eisenakkumulator, Potential 50.
Niere 252.
Nilblau der Naphtalinreihe 454.
Niob 69.
p-Nitranilin, Diazotierung 439.
Nitride 85.
Nitrierungen 162, 425, 473; Reaktionskinetik 42, 162.
Nitrierungsgemisch 311.
Nitrifikation, Bedeutung für Kulturpflanzen 367.
Nitrile, Darstellung und Reinigung 193.
Nitrit, reines 360.
Nitritbildung 175.
Nitroacetophenone 176.
Nitroaminophenol 426.
m-Nitroanisaldoxim 145.
p-Nitroanthranilsäure 427.
o-Nitrobenzaldehyd 428.
o-Nitrobenzaldimercurioxyd 229.
Nitrobenzol, katalytische Reduktion 43.
Nitrobenzoesäuren, Veresterungsgeschwindigkeit 180.
Nitrobenzylsulfosäuren 171, 427.
Nitrocellulose 309, 312.
Nitrocellulosepulver 313.
Nitrochitine 245.
Nitrocholesterin 214.
Nitroglycerin, Gelatinierungsmasse 314.
Nitroglycerinsprengstoffe, ungefrierbare 312.
Nitrogruppe, Ersetzbarkeit durch Hydroxyl 438.
Nitroketone 150.
o-Nitrophenol, Sulfotoluolester 473.
Nitrophenolderivate 149.
Nitrophenole 433.
o-Nitrophenylglutarsäuren 127.
Nitrophenylnitromethane 433.
o-Nitrotoluol 153; Quecksilberverbindung 428.
o-Nitrotriphenylmethan 446.
Nitroverbindungen, Reduktion 426, 473.
Nizin 265.
Nomenklatur in der organischen Chemie 119.
Nor-Bicyklo-Eksantalan 210.
Norcampher 217.
Normalelemente, Thermodynamik 48.
Novaspirin 265.
Nuancenveränderungen 445.
Nucleïnsäure 238; Spaltung 241.
Nucleïnstoffwechsel 249.
Nyctanthin 470.

O.

Oberflächenspannung und Adsorption 31; Bestimmung 22; Beziehung zu Dichte und osmotischen Druck 22; Beziehung zu Kompressibilität und Gaslöslichkeit 22; und Dampfdruckkurven 22.
Oberhefe 393.
Octyl 178.
Öfen, elektrische 328.
Öl, Vorkommen 420.
Öle, Molekulargewicht fetter 412.
Olivenöle 414.
Omnicoloreplatte 525.
Onium-Verbindungen 123.
Opiumbasen 227, 272.
Optische Drehung 24; Beziehung zum Absorptionsspektrum 130; Theorie 130.
Optische Umkehr 132.
Orthoarsensäure 89.
Osmium, Bestimmung in Osmiaten 70.
Osmiumkolloid 70, 71.
Osmiumperoxyd 80.
Osmotischer Druck von Rohrzucker- und Glukoselösung 19; Theorie 18.
Owalaöl 414.
Oxalendiamidoxim 107.
Oxalester 169.
Oxalhydroxamsäure 145.
Oxalsäure 380.
Oxazinfarbstoffe 453, 483.

Oximisomerie 145.
Oxyaldehyde, aromatische 178.
Oxyamidine 93, 195.
Oxyaminopropionaldehyd 219.
Oxyazokörper, Konstitution 439.
Oxybenzaldehyde, Kondensation mit Dimethylanilin 445.
Oxybenzoesäureamide 530.
Oxycellulosen 215.
Oxycholesterin 248.
Oxydationsbeschleunigung durch Licht 54.
Oxydationsgeschwindigkeit 165.
Oxydationsmittel, unbekanntes 53.
Oxydationspotential, Bestimmung 50.
Oxyde, Dissoziationsspannung 331; Sauerstoffdrucke 331.
Oxyfuchson 442.
Oxyfumarsäure 142.
Oxyhämoglobin 237.
Oxyketonfarbstoffe 457.
Oxymalonsäure 142.
Oxymetylanthrachinone 457.
Oxynaphtacenchinon 459.
Oxyphtalsäure 430.
Oxyproteïnsäure 253.
Oxythionaphten 495; Azoderivate 499.
Oxytryptophan 241.
Ozobromprozeß 536.
Ozokerit 422.
Ozokeritlager 419.
Ozon, Absorptionsspektrum 66; Einwirkung auf Silber und Quecksilber 66; Bildung 35, 65; Gewinnung 65.
Ozonide 217.

P.

Palladosammine 108.
Pankreasfäulnis 259.
Papier, photographisches 529.
Paraffin, Nachweis 414; Vakuumdestillation 202, 422; Vorkommen 420.
Paraformaldehyd 154, 472.
Paraformkalk 154.
Paraglyoxal 155.
Paralysol 265.
Paranucleïnsäure 240.
Passivität 51.
Pastrovich 410.
Pentaphenyläthan 212.
Pepsin, Identität mit Lab 258.
Perhydrol 266.
Perhydrophenanthren 160.
Petroleum 208; Bromzahl 422; künstliches 410; Synthese von aktivem 134; Weltproduktion 419.
Petroleumfelder 419.
Pferdefleisch, Nachweis 281.
Pferdehämoglobin 248.
Phäophorbin 469.
Phaeophytin 213, 469.
Phenanthren, Numerierung 124.
Phenanthrenchinon 434.
Phenolcarbonsäuren 429.
Phenole, Assoziationsfaktor 162; Eisenchloridreaktion 427; Reagens auf 192; Silbersalze halogenierter 150; Sulfurierung 428.
Phenolphtaleïnanilide 448.
Phenolphtaleïnoxim 448.
Phenonaphtazoxon 453.
Phenopyryliumverbindungen 462.
Phenosafranin 456.
Phenylakridon 449.
l-Phenylalanyl-d-alaninanhydrid 238.
Phenylanilinophenosafranin 456.
Phenylbenzyläther 172.
Phenylbernsteinsäureanhydrid, Aufspaltung 128.
Phenylchloramin 451.
Phenylglycinester 492.
Phenylglykolsäurenitrilbiosid 274.
Phenylisocyanid 95.
Phenylisokrotophenon 216.
Phenylmethylpyrrolidon 183.
Phenylmethyltriazen 222.
Phenylnaphtalindicarbonsäure 432.
Phenylphtalid, Oxy- und Aminoderivate 442.
Phenylthioglykolsäure 496.
Phenyltriazen 145, 221.
Phenylzimtsäurenitril 161.
Phosphat, citratlösliches 357.
Phosphatdüngung 291.
Phosphatide 247.
Phosphide 85.
Phosphor, allotrope Modifikationen 67; Sauerstoffeinwirkung 77.
Phosphornitrid 83.
Phosphorsäure, Bestimmung in Düngemitteln 286.
Phosphorsäureassimilation durch Tiere 298.
Phosphorsulfid 81.
Photochromien 526.
Photographietöne 534.
Photohaloid 529.
Phtaleïne, gefärbte Äther und Salze 446.

Phtalsäure, quantitative Bestimmung 430.
Phyllohämin 233.
Phyllotaonin 213.
Phytin 389.
Phytochlorine 233.
Phytol 213, 233, 469.
Phytorhodine 233.
Phytosterin 214, 411.
Pigmentvergrößerung 536.
Pikrolonsäure 270.
Pilz, neuer gärungserregender 393.
Pinakolin, Umlagerung 156.
Pinenchlorhydrat 158.
Pinit 135.
Pinkfarbkörper 365.
Pinsäure 212.
Piperidinaldehyd 219.
Placenta, Nucleoproteïd 238.
Placentafermente 259.
Platten, selbst entwickelnde 531.
Plumbate, Hydrolysengrad 93.
Polarimetrie 380.
Polonium 64.
Polycyklosysteme, diagonale 187.
Polyglyoxal 155.
Polymerie 153.
Polymorphie 152.
Polyoxymethylene 153.
Polypeptide 240, 253; Synthesen 137.
Polypeptidphosphorsäure 240.
Polypeptidspaltung, fermentative 256, 257.
Porzellanfarben 365.
Präzisionssaccharometer 399.
Preßhefe 393.
Propionsäureanion, Zersetzungspunkt 53.
Propylalkohol 158.
Propylamin 156.
Proteïne 138; aus Gersten- und Roggenmehl 389; Abbau 239; Hydrolyse 240.
Proteïnstoffe, Fäulnis 259.
Proteolyse, quantitative Messung 258.
Prulaurasin 274.
Prulaurin 274.
Pseudocholesten 214.
Pseudoephedrin 271.
Pseudokatalyse 42.
Pseudokodeïn 227.
Pseudomerie 149.
Pulver, rauchloses 314.
Purinderivate, Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure 441.
Purpurschnecke, Farbstoff 470.
Pyrazindicarbonsäure 246.
Pyren 435.
Pyridin, Hydrierungsversuch 189.
Pyridinmethylchlorid 254.
Pyrimidinring 191.
Pyritöfen 351.
Pyrokollodium 311.
Pyrometer, selbstregistrierende 300.
Pyroxyline 309.
Pyrrolblau 465.

Q.

Quarzquecksilberlampe 518.
Quebrachit 135.
Quecksilber 333.
Quecksilberäthanolchlorid, Gleichgewicht 40.
Quecksilberbogenlampen 523.
Quecksilberchloriddampf, Platteneffekt 518.
Quecksilberpräcipitat 267.
Quecksilbersulfid, Hydrosol 82.

R.

Radial 268.
Radioaktinium 63.
Radioblei 63.
Radiogen 268.
Radiosol 268.
Radium, Aktivität und Temperatur 61; Atomgewicht 61; γ-Strahlen 62; Lebensdauer 61; Zerfall 61; Emanation 61, 62.
Raffinose 375; Abbau 245; Nachweis 379; Spaltung 369.
Reaktion, umkehrbare 1. Ordnung 40.
Reaktionen, abnorme 200.
Reaktionsgeschwindigkeit, Einfluß des Lösungsmittels 43.
Reaktionsverlauf, Berechnung zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen 206.
Reaktionsvorsprünge 147.
Reductonovain 254.
Reduktionsätzen 509.
Reduktionsmittel 427.
Refraktometer 379.
Regenmenge, Einfluß auf Ernteertrag 288.
Reibung, innere, von Emulsionen und Flüssigkeitsgemischen 23; innere, von Salzlösungen 23.
Reismehl 297.

Resorcintrisazobenzol 441.
Resorufin, Fluorescenzabsorption 455.
Rhabarber 275; gerbstoffartige Bestandteile der Wurzel 276.
Rhodamine, Natronsalze 448.
Rhodanwasserstoff 148, 228.
Rhodeose 135.
Ricinolsäuren 412.
Ricinusbohne, Proteïne 237.
Ricinusöl 412.
Rinderhämoglobin 248.
Rinderniere, Harnsäure zerstörendes Ferment 252.
Rindstalg 281.
Ringe, neungliedrige 186.
Ringketone 185.
Ringschließungen 188.
Ringsprengungen 183.
Roburit 315.
Rodophyllin 469.
Röchling-Rodenhauser-Ofen 328.
Röstofen, horizontaler Drehherd 336.
Röstreaktionsverfahren, Gleichgewichte 38.
Röstzylinder, rotierende 336.
Roggenfuttermehl 297.
Roheisen, Erstarrungserscheinungen 329; Erzeugung im elektrischen Ofen 327; Metallographie 329.
Rohpetrol, Untersuchung 420.
Rotation, magnetische 204.
Rubidium, Arsenite und Arseniate 89.
Rübe, Entblattung 369; Gürtelschorf 371; Katalasenverteilung 370; Kohlehydratstoffwechsel 369; Nährstoffe 367; Untersuchung 377; Weißblätterigkeit 371; Zuckergehalt 367; Zuckerverteilung in der Wurzel 369.
Rübenbrei, Digestionsversuche 377.
Rübendrillmaschine 372.
Rübenkrankheiten 370.
Rübenkraut, Trocknung 297.
Rübensaft 374.
Rübenschnitzel, Zuckerbestimmung in getrockneten 378.

S.

Sabinen 209.
Säureanhydride, Hydrierung 169.
Säuregrünfarbstoffe 481.
Säurehydrazide 200.
Säureimide 195.
Safraninfarbstoff 484.
Salicylsäure, Glycolester 265.
Salpetersäure 306; Bestimmung im Boden 286; Elektrolyse 359; Konzentration 359; Nachweis 284; synthetische 360.
Salpetrigsäureisomerisation 156.
Salzdämpfe, Leitvermögen 46.
Salze, elektrolytische Dissoziation geschmolzener 77; Leitfähigkeit 46, 47; Vakuumtrocknung 90.
Salzgemische, Erstarrungspunkt 45.
Salzsäure 357.
Salzschmelze, elektrolytische Vorgänge 48; Mikrostruktur 45.
Sambunigrin 274.
Santalol 210.
Santen 209.
Sauerstoff, Austausch durch Wasserstoff 168; photochemische Hemmung 55; Schmelz- und Siedepunkt 60; vierwertiger 161.
Sauerstoffabsorption 79.
Sauerstoffringe 188.
Savelsberg-Prozeß 338.
Schamottesteine 365.
Scharffeuerfarben 365.
Scheelscher Ätznatronprozeß 357.
Scheideschlamm 372.
Schichtfarben, ungetonte 517.
Schießwolle 311.
Schlangengiftlecithide 247.
Schleierbildung 531.
Schmalz, Bestimmung des Wassergehaltes 280.
Schmelzdiagramm 330, 332, 338, 343.
Schmelzen, doppeltes 152, 408.
Schmelzpunktskurve 202; im binären System 45.
Schnellfixiersalz 535.
Schnitzeltrocknung, Abgase 377.
Schwefel, Beständigkeit von gelöstem gegen Licht 55; Dampfdruck 66, 67; feiner 350; Gewinnung 349, 350; allotrope Modifikationen des gefällten und geschmolzenen 66; Röstöfen 350; Sauerstoffeinwirkung 77.
Schwefeldioxyd, Spaltung 77.
Schwefelfarbstoffe 467, 499; neue Patente 499.
Schwefelsäure 351; Intensivverfahren 351; Kammerformen 352; Kontaktverfahren 355; Reduktion durch Wasserstoff 77; Tangentialkammer 352; Umsatzbeschleunigung 352.

Schwefelschwarz 511.
Schwefelstickstoff 81.
Schwefeltonung 534.
Schwefelwasserstoff, Addition an organische Basen 161; Dissoziation 34; Dissoziationsvermögen von flüssigem 27; Konstante des 73.
Schweinefett, Nachweis 413.
Schweineschmalz 280.
Schweißeisen, Struktur 329.
Schweißverfahren, autogenes 305.
Schwermetallbichromate 88.
Schwermetallsalze, abnorme Farbe 93.
Schwermetallsulfide 82.
Schwindungsmesser 325.
Scillit 135.
Segerkegel 363.
Seide, Beschwerung 502; künstliche 503.
Seidenfibroin 240.
Seife, in Backwaren 281; Konstitution 415.
Seigerungsgeschwindigkeit 327.
Selen, Verhalten gegen Licht 67.
Selenhämoglobin 249.
Selentetrafluorid 74.
Semicarbazidderivate 200.
Sensibilisatoren, optische 527.
Sensibilisierungsfarbstoffe 482.
Sensitometrie 519.
Serin 136.
l-Serin 241.
Serumalbumin 238.
Sesamölreaktion 280.
Sesquiterpene 210.
Sicherheitssprengstoffe 315.
Silber 339; Cyanidlaugerei 339; Legierungen 339.
Silberazid 315.
Silberkorndurchmesser 532.
Silberphotojodid 517.
Silicide 85, 86.
Siliciumverbindungen, stereoisomere 146.
Silikate, Hydrolysengrad 93.
Sirup 379.
Sitosterin 411.
Soda 356; Kaustizierung 356.
Sojabohne, Glycinin 237.
Solanin 275, 293.
Sommerweizen 287.
Speichel, Rhodanverbindung 252.
Speisefette 279.
Spektren, magnetischer Feldeinfluß 522; quantitative 522.
Spezifische Wärme 14, 17, 18.
Spinnenfaden 237.
Spinnenseide 503.
Spinnfasern 502.
Spiritus, Detanurierungsmittel 403; Gewinnung 386, 390; technische Verwendung 403.
Spirocyklane 187.
Spiropentan 187.
Spitzmalz 390.
Stärke 383; lösliche 384.
Stärkesirup 384.
Stahl, Bruchaussehen und Kleingefüge 330; Erzeugung im elektrischen Ofen 327; gehärteter 329; Korrosion 327; elektrisches Schmelzverfahren 329; Stickstoffeinfluß 330; Titaneinfluß 330; Vanadiumeinfluß 330; Vergleich mit Meteoreisen 327.
Stahlprozesse, neue 327.
Stannate, Hydrolysengrad 93.
Stannoformiat 92.
Stassanoofen 328.
Stearinsäure 414.
Steffensches Brühverfahren 373.
Steinkohle, Entstehung 302; Heizwert, Wasserstoffgehalt 303.
Steinkohlengas 306; Methangehalt 306.
Stellhefe, obergärige 399.
Sterische Hinderung 175, 190.
Stickoxyd, Absorption durch Ferrosalzlösung 78; Bildung aus den Elementen 35; in der Hochspannungsflamme 78.
Stickstoff, Absorption 96, 363; Bandenspektrum 522; Produktion von freiem 235; Schmelz- u. Siedepunkt 60.
Stickstoffdioxyd 360.
Stickstoffhexaoxyd 79.
Stickstoffringe 189.
Stickstoffsauerstoffverbindungen, neue 36.
Stickstofftrioxyd, Dissoziation 88.
Stickstoffverbindungen, stereoisomere 143.
Stickstoffwasserstoffsäure 83, 223, 316.
Stigmasterin 214.
Stilben, Umsetzung mit Brom 161.
Stoffwechsel 236.
Stromspannungskurve 58.
Stylosystem, bicyklisches 188.
Substituenten, Einfluß auf Farbstärke und Nuance 445.
Succinimidverbindungen 93.
Sulfamate 427.
Sulfidfällungen 81.
Sulfitcellulose, Abwässer 300.

Sulfobenzolnitraniline 434.
Sulfoid 266.
Sulfoniumchinon 436.
Sulfosäuren, Katalyse 174; quantitative Bestimmung 432.
Sulfoxylatpräparate, stabile 508.
Suprarenin 269.
Syntonin 287.
Syringin 275.

T.

Tanacetontypus 216, 217.
Tannismut 265.
Tannophor 513.
Tantal 69.
Tantalchlorür 75.
Tautomerie 146, 147.
Taxikalin 274.
Teerfarben für Anstrichzwecke 437.
Teerfarbstoffe, Schädlichkeit 437.
Tellur 67; Trennung von Schwermetallen 67.
Tellurgolderz 340.
Teresantalol, Derivate 213.
Teresantalsäure 209.
Terpene 208.
Terpin, Synthese 210.
Tetrabrom-o-kresol 164.
Tetrachlorkohlenstoff 268.
Tetrahydronaphtalin 159.
Tetrahydropyridinaldehyd 219.
Tetraketopiperazin 190.
Tetramethylarseniumjodid 76.
Tetramethyldiaminodibenzyltetraoxyanthrachinon 487.
Tetramethyldiaminoindigo 464.
Tetramethylenäthylenoxyd, Umlagerung 156.
Tetramminverbindungen, Stereoisomerie 103.
Tetranitrodiglycerin 165, 312.
Tetranitromethan 164, 314.
Tetrapeptid 240.
Tetrazole, Synthese 222.
Thalliumoxyd 80.
Thalliumverbindungen 82.
Thannothymol 265.
Thebaïn 226.
Theolactin 266.
Theorie der Lösungen, neue 21.
Thermodynamik, neues System 32.
Thioaluminate 97.
Thioindigo 466, 494, 497.
Thioindigorot B 511.
Thioindigoscharlach 497, 511.
Thioindoxyl 530.
Thioninfarbstoff 483.
Thiosalicylsäure 494.
Thiosulfat, Oxydationsgeschwindigkeit 41.
Thorium, Oxysulfid 97; Zerfallsprodukte 63.
Thorium-Cer-Mischung 98, 307.
Thymolbenzyläther, Einwirkung von Salpetersäure 455.
Thymusnucleïnsäure 242.
Tiodin 266.
Titanchlorid bei volumetrischen Analysen 196.
Titaneisenerze 328.
Titansäure, Doppelsulfate 91.
Titanschlacke 324.
Tolusafranin 456.
Tone, Eigenschaften 364.
Tonerdepräparate, feste 263.
Tonmassen, Schamottegehalt 364.
Tonol 266.
Tonung, braune 534; grüne 534.
Torf, Absorptionsvermögen 302; Stickstoffgehalt 301; Vergasung 305; Verkoken 302.
Torfwachs 410.
Traubenzucker, Vorkommen im Blute 248.
Triacetylcellulose 180.
Trialkylarsine 162.
Trialkylphosphine 162.
Trialkylstibine 162.
Triamidobenzol 530.
Tribromdinitrophenole 149.
Tribromnitro-o-kresol 164.
Tribromphenol 434.
Tribromphenolsilber 150.
Trichloratotrimerkuraldehyd 316.
Trichlorotripyridinochrom 99.
Tricyklooktan 186.
Triglycin, Spaltung 258.
γ-Trimethylbutyrobetaïn 251.
Trimethylenaldehyd 185.
Trimethylenring 184.
Trimethylplatinsalze 92.
Trinitroacetaminophenol 426.
Trinitroglycerin 165, 312.
Trinitrotoluol 314.
Trioleïn, asymmetrische Spaltung des inaktiven 235.
α-Trioxymethylen 154.
Triphenylamincarbonsäure 449.
Triphenylcarbinol, Oxy- u. Aminoderivate 442.
Triphenylmethanderivate, unerwartete Isomerie 127.

Triphenylmethanfarbstoffe 481; Darstellung 444; neue Patente 481 Anm.
Triphenylmethyl 211.
Trisazophenol 441.
Trockenplatten 529.
Trygase 276.
Trypsinaufnahme 259.
Tryptophan, Bromderivate 241; Konstitution 241; Polypeptide des 137; Synthese 137.
Twitchellsches Reagens 407.
Tyrosamine 125.
Tyrosinderivate 136.

U.

Ulmoextrakt 515.
Ultrafiltration 234.
Umbellulon 216.
Umlagerungen 155.
Umlagerungsgeschwindigkeit der Brillantgrün-Farbbase 147.
Umsetzungsgeschwindigkeit von Dialkylsulfat mit Alkoholen 40.
Ungesättigte Säuren, Bromaddition 160; Halogenwasserstoffanlagerung 161; Wasserstoffaddition 160.
Unterhefe 393.
Uranentwickelungspapier 532.
Urazole 146.
Urocitral 266.
Uroferrinsäure 253.
Utopapier 526.
Uviolglas 516.

V.

Valenz 203.
Valin, Derivate 241.
Vanadate 90.
Vanadin 69.
Vanadiumsalze 89.
Vanillin 178; Einwirkung von Diazobenzol 441.
Veilchenriechstoff 215.
Verbindungen von gelöstem Stoff mit Lösungsmittel 23, 27.
Verbrennungswärme, adiabatische Bestimmungsmethode 34.
Verdauungsdrüsen 253.
Verdauungsfermente 239.
Verkettung, abnorme 177; elektrolytische von Kohlenstoff u. Stickstoff 183; Erleichterung 182.
Veronal 170.
Verseifung von Estern mehrsäuriger Alkohole 40; stufenartige 407; Theorie der 406.
Verseifungsgeschwindigkeit 173.
Verstärken 533.
Verzinken, trockenes 337.
Verzögerungen, photochemische 56.
Vinopyrin 266.
Viskose 215.
Vitellin 238.
Vitiatin 126, 251, 254.

W.

Wasser, Enthärtung 284.
Wasserdampf, Dissoziation 36, 40; Einfluß auf die Geschwindigkeit von Gasreaktionen 36.
Wassergas 305.
Wasserlichtapparat 308.
Wasserstoff, Oxydation durch konzentr. Schwefelsäure 43; Schmelz- u. Siedepunkt 60.
Wasserstoffelektroden, stationärer Zustand zwischen 53.
Wasserstoffsuperoxyd, Bildung aus den Elementen 35; katalytische Zersetzung 42, 43; Zersetzung 266.
Weine, alkoholfreie 283.
Weinessig, Glyceringehalt 404.
Weinessiggärung 400.
Weinsäure, Bestimmung 196.
Weinsäuren, asymmetrische Synthese der optisch-aktiven 129.
Weinstatistik 284.
Weizenproteïne 237.
Wellenlängemessungen 522.
Werderol 282.
Wiesengräser, Nährstoffgehalt 292.
Wismut 333.
Wismutide 85.
Wismutjodid 76.
Wismutoxydul 79.
Wolfram 69, 70.
Wolframfluorid 75.
Wolle, Hygroskopizität 504.
Wollfaser, Schwefelgehalt 502.

X.

Xanthinbasen 270.
Xanthophansäure 462.
Xanthophyll 213, 233, 470.

Y.

Yoghourt 259.
Ytterbium, ultraviolettes Spektrum 522.

Yttererden, fraktionierte Kristallisation der Nitrate 72.

Z.

Zellmembran 298.
Zellverfettung 247.
Zickzacklinie, Baeyersche 123.
Zimtsäuren, Isomerie 142.
Zink 335; Aufbereitungsprozeß 336; Gewinnung im elektrischen Ofen 336; Muffelauskleidung 336; Muffelrückstände 336.
Zinkbleifarben 337.
Zinkblende, Gattierung mit Galmei 336.
Zinkcarbonat, basisches 267.
Zinkoxyd, Reduktion 336.
Zinn 334; Bandenspektrum 520; Bestimmung nach der Waschmethode 334; Raffination 334; Wiedergewinnung 334.
Zinnformiat 158.
Zinnoxysulfid 82.
Zinnsäure, Doppelsulfate 91.
Zirkonium, Oxysulfid 97.
Zirkoniumoxydhydrat, kolloidales 98.
Zirkonsalze 97.
Zirkonsulfat 98.
Zucker, Statistik und Nationalökonomie 380.
Zuckerfabrikabwässer 376.
Zuckerrohr, chemische Selektion 370.
Zuckerrohrbohrer 371.
Zuckersaft, Alkalität während des Verkochens 375; Bleiessigklärung 378; Reinigung 375; Viskositätsmessung 375; Zeolithfiltration 375.
Zuckerschnitzel 297, 372.
Zündhölzer 316.
Zustand, kristallinisch-flüssiger 126.
Zustandsdiagramm 331.
Zymase 397.
Zymin 276.

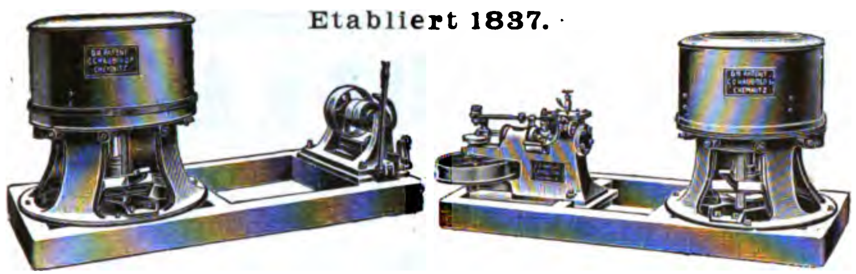

Ankündigungen
empfehlenswerter Firmen
Jahrbuch der Chemie
herausgegeben von
Prof. Dr. Richard Meyer
17. Jahrg. 1907
Die Ankündigungen sind unter Verantwortlichkeit der Verlagsbuchhandlung zusammengestellt

Alphabetisches Verzeichnis der Inserenten.

Seite

Altmann, Paul, Berlin NW., Luisenstraße 47 16
Bauscher, Gebr., G. m. b. H., Porzellanfabrik, Weiden (Bayern) 5
Becker & Marxhausen, Kartonnagen-Fabrik, Cassel 7
Behrens, F. & A. Kühne, Oschersleben a./Bode 14
Chemie-Schule in Mülhausen i. E., Dr. E. Noelting 7
Cröllwitzer Aktien-Papierfabrik, Halle Cröllwitz 11
Dehne, A. L. G., Maschinenfabrik, Halle a. S. 10
Friedrich & Co., Max, Maschinenfabrik u. Apparatebau, Leipzig-Plagwitz 6 . 14
Glaswerk Schott & Gen., Jena 7
Haubold jr., G. m. b. H., Maschinenfabrik, Eisengießerei und Kupferschmiede, Chemnitz 3
Heine, Gebrüder, Zentrifugenfabrik, Viersen (Rheinland) 15
Jörgensen, Alfred, Gährungsphysiologisches Laboratorium, Kopenhagen . 10
Kohl, Max, Werkstätten für Präzisionsmechanik usw., Chemnitz i. S. . . 5
Krantz, Dr. F., Rheinisches Mineralien-Contor in Bonn am Rhein . . . 14
Krefelder Seifenfabrik Stockhausen & Traiser, Krefeld 12
Müller, Robert, Glasbläserei und Fabrik chemisch-physikal. Apparate, Essen-Ruhr 10
Pfälzische Chamotte- u. Thonwerke, A.-G., Grünstadt (Pfalz) 14
Sächs. Waggonfabrik, Act.-Ges., Werdau i. Sa. 10
Schilde, Benno, Maschinenfabrik und Apparatebauanstalt, Hersfeld . . . 6
Schmidt, Georg & v. d. Eltz, Glashüttenwerk, Schmiedefeld i. Th. . . . 4
Siemens & Co., Gebrüder, Lichtenberg bei Berlin 12
Vieweg & Sohn, Friedr., Verlagsbuchhandlung, Braunschweig . . . 8, 9, 13
Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin NW., Heidestraße 55/57 5

Etabliert 1837.



C. G. Haubold jr., Chemnitz

G. m. b. H.

Maschinenfabrik, Eisengiesserei u. Kupferschmiede.

Spezialfabrik für den Bau von

Centrifugen

aller Systeme, für jedweden Verwendungszweck, insbesondere für den Bedarf der **chemischen Industrie.**



Centrifuge in für Säure beständiger Ausführung mit Luftabschluß und Säuredämpfeabzugstutzen.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

7. Heft: **Die neuere Entwickelung der Kristallographie** von Prof. Dr. **H. Baumhauer.** Mit 46 Abbild. Preis ℳ 4.—, geb. ℳ 4.60.
8. Heft: **Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie** von Prof. Dr. **A. Werner.** Preis ℳ 5.—, geb. ℳ 5.80.
9. Heft: **Die tierischen Gifte** von Dr. **Edwin S. Faust.** Preis ℳ 6.—, geb. ℳ 6.80.
10. Heft: **Die psychischen Maßmethoden** von Dr. **G. F. Lipps.** Mit 6 Abbild. Preis ℳ 3.50, geb. ℳ 4.10.
11. Heft: **Der Bau des Fixsternsystems** von Prof. Dr. **Hermann Kobold.** Mit 19 Abbild. und 3 Tafeln. Preis ℳ 6.50, geb. ℳ 7.30.
12. Heft: **Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie** von Prof. Dr. **G. Jäger.** Mit 8 Abbild. Preis ℳ 3.50, geb. ℳ 4.10.
13. Heft: **Petrogenesis** von Prof. Dr. **C. Doelter.** Mit 1 Lichtdrucktafel und 5 Abbild. Preis ℳ 7.—, geb. ℳ 7.80.
14. Heft: **Die Grundlagen der Farbenphotographie** von Dr. **B. Donath.** Mit 35 Abbild. u. 1 farb. Ausschlagtafel. Preis ℳ 5.—, geb. ℳ 5.80.
15. Heft: **Höhlenkunde** mit Berücksichtigung d. Karstphänomene von Dr. phil. **Walther von Knebel.** Mit 42 Abbild. Preis ℳ 5.50, geb. ℳ 6.30.
16. Heft: **Die Eiszeit** von Prof. Dr. **F. E. Geinitz.** Mit 25 Abbild., 3 farbigen Tafeln und einer Tabelle. Preis ℳ 7.—, geb. ℳ 7.80.
17. Heft: **Die Anwendung der Interferenzen** in der Spektroskopie u. Metrologie von Dr. **E. Gehrcke.** Mit 73 Abbild. Preis ℳ 5.50, geb. ℳ 6.20.
18. Heft: **Kinematik organischer Gelenke** von Prof. Dr. **Otto Fischer.** Mit 77 Abbild. Preis ℳ 8.—, geb. ℳ 9.—.
19. Heft: **Franz Neumann und sein Wirken als Forscher und Lehrer** von Prof. Dr. **A. Wangerin.** Mit einer Textfigur und einem Bildnis Neumanns in Heliogravüre. Preis ℳ 5.50, geb. ℳ 6.20.
20. Heft: **Die Zustandsgleichung der Gase u. Flüssigkeiten u. die Kontinuitätstheorie** v. Prof. Dr. **J. P. Kuenen.** Mit 9 Abb. Preis ℳ 6.50, geb. ℳ 7.10.
21. Heft: **Radioaktive Umwandlungen** von Prof. **E. Rutherford.** Übersetzt von **M. Levin.** Mit 53 Abbild. Preis ℳ 8.—, geb. ℳ 8.60.
22. Heft: **Kant und die Naturwissenschaft** von Prof. Dr. **Edm. König.** Preis geh. ℳ 6.—, geb. ℳ 7.—.
23. Heft: **Synthetisch-organische Chemie d. Neuzeit** von Prof. Dr. **Jul. Schmidt.** Preis ℳ 5.50, geb. ℳ 6.20.
24. Heft: **Die chemische Affinität und ihre Messung** von Dr. **Otto Sackur.** Mit 5 Abbildungen im Text. Preis ℳ 4.—, geb. ℳ 4.80.
25. Heft: **Die Korpuskulartheorie der Materie** von Prof. Dr. **J. J. Thomson.** Autorisierte Übersetzung von G. Siebert. Mit 29 in den Text eingedruckten Abbildungen. Preis ℳ 5.—, geb. ℳ 5.80.
26. Heft: **Die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs in Natur und Technik** von Dr. **P. Vageler.** Mit 16 Abbildungen im Text und auf 5 Tafeln. Preis ℳ 4.50, geb. ℳ 5.20.
27. Heft: **Die Schwerebestimmung an der Erdoberfläche** von Prof. Dr. **Joh. Bapt. Messerschmitt.** Mit 25 eingedruckten Abbildungen. (Unter der Presse.)

(Weitere Hefte in Vorbereitung.)

Biehringer, Prof. Dr. Joachim, **Einführung in die Stöchiometrie oder die Lehre von der quantitativen Zusammensetzung der Körper und ihren mit dieser zusammenhängenden Eigenschaften.** Mit Rechenbeispielen. Für Studierende und Chemiker. Mit 18 Abbildungen und 1 Tafel. gr. 8. M. 9.—, geb. M. 10.—.

Bischoff, C. A., **Materialien der Stereochemie,** in Form von Jahresberichten bearbeitet. gr. 8.

I. Band. 1894—1898. Mit systematischem Inhaltsverzeichnis für 1894—1902.

II. Band. 1899—1902. Mit alphabetischem Sachregister für 1894 bis 1902.

Preis für beide Bände zusammen M. 90.—.

Das Werk, das eine Ergänzung des im Verlage von H. Bechhold in Frankfurt a. M. erschienenen „Handbuches der Stereochemie" von C. A. Bischoff und P. Walden bildet, kann auch als Supplement zu den „Jahresberichten über die Fortschritte der Chemie usw." und dem „Chemischen Zentralblatt" angesehen werden.

Böttger, Prof. Dr. H., **Lehrbuch der Chemie** zum Gebrauch bei chemischen Vorlesungen, beim Unterricht in höheren Lehranstalten, sowie zum Selbstunterricht. Mit 85 Abbildungen in Holzstich und einer Tafel. gr. 8. M. 6.—, geb. M. 6.50.

Brühl, Prof. Dr. Jul. Wilh., **Chemie der fünfgliedrigen heterocyklischen Systeme mit Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Schwefel-, Selen- und Stickstoff-Atomen.** In Gemeinschaft mit Prof. Edvard Hjelt und Prof. Ossian Aschan. gr. 8. M. 15.—, geb. M. 16.—.

Sonderabdruck aus Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch d. organischen Chemie. IV. Teil.

Brühl, Prof. Dr. Jul. Wilh., **Chemie der sechsgliedrigen heterocyklischen Systeme.** In Gemeinschaft mit Professor Edvard Hjelt und Prof. Ossian Aschan. gr. 8. M. 28.—, geb. M. 29.50.

Sonderabdruck aus Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch d. organischen Chemie. V. Teil.

Brühl, Prof. Dr. Jul. Wilh., **Die Pflanzen-Alkaloide.** In Gemeinschaft mit Professor Edvard Hjelt und Professor Ossian Aschan. Mit eingedruckten Abbildungen. gr. 8. geb. M. 14.—.

Sonderabdruck aus Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch d. organischen Chemie. VI. Teil.

Caro-Berlin, Dr. N., Dr. A. **Ludwig**-Berlin und Prof. Dr. J. H. **Vogel**-Berlin, **Handbuch für Acetylen** in technischer und wissenschaftlicher Hinsicht. Herausgegeben von Prof. Dr. J. H. Vogel. Mit 442 Abbildungen. gr. 8. M. 29.—, geb. M. 30.—.

Ausführliche Verlagsverzeichnisse kostenfrei.

Fischer, Prof. Emil, **Anleitung zur Darstellung organischer Präparate.** 7. neu durchgesehene und vergrößerte Auflage. Mit 19 Abbild. ℳ 2.50, geb. ℳ 3.—, mit Schreibpapier durchschossen ℳ 3.40.

Fischer, Prof. Emil, **Synthesen der Purin- und Zuckergruppe.** Vortrag, gehalten am 12. Dezember 1902 vor der Schwedischen Akademie der Wissenschaften zu Stockholm. gr. 8. ℳ —.80.

Fischer, Prof. Dr. Ferdinand, **Das Studium der technischen Chemie** an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands und das Chemiker-Examen. gr. 8. ℳ 2.50.

Fischer, Prof. Dr. Ferdinand, **Chemische Technologie auf den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands.** ℳ 1.25.
Ergänzung zu der vorstehenden Schrift „Das Studium der technischen Chemie".

Fresenius, Prof. Dr. C. Remigius, **Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse.** Für Anfänger und Geübtere bearbeitet. Mit einem Vorwort von Justus von Liebig. 16. neu bearbeitete und verbesserte Auflage. 3. unveränderter Abdruck des 1895 erschienenen Werkes. Mit 48 Abbildungen und 1 farbigen Tafel. ℳ 12.—, geb. ℳ 14.—.
(Übersetzungen des Werkes erschienen in England, Frankreich, Holland und Italien.)

Fresenius, Prof. Dr. C. Remigius, **Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse.** Für Anfänger und Geübtere bearbeitet. 6. stark vermehrte und verbesserte Auflage. Mit zahlr. Abbildungen. gr. 8.
I. Band. 5. Abdruck. ℳ 12.—, geb. ℳ 13.50.
II. Band. 3. Abdruck. ℳ 18.—, geb. ℳ 19.50.

Frühling, Prof. Dr. R., **Anleitung zur Ausführung der wichtigsten Bestimmungen bei der Bodenuntersuchung,** zum Gebrauch im Laboratorium zusammengestellt. 2. vermehrte Auflage. Zugleich Ergänzungsheft zu des Verfassers Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Produkte, Nebenprodukte und Hilfssubstanzen. 6. Auflage. Mit 31 Abbildungen. gr. 8. ℳ 3.—, geb. ℳ 3.60.

Frühling, Prof. Dr. R., **Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Produkte, Nebenprodukte und Hilfssubstanzen.** 6. umgearbeitete und vermehrte Auflage. Zum Gebrauche zunächst für die Laboratorien der Zuckerfabriken, ferner für Chemiker, Fabrikanten, Landwirte und Steuerbeamte, sowie für technische und landwirtschaftliche Lehranstalten. Mit 133 Abbildungen. gr. 8. ℳ 12.—, geb. ℳ 12.80.

Ausführliche Verlagsverzeichnisse kostenfrei.

Gänge, Dr. C., **Lehrbuch der angewandten Optik in der Chemie, Spektralanalyse, Mikroskopie, Polarisation.** Praktische Anleitung zu wissenschaftlichen und technischen Untersuchungen mit Hilfe optischer Instrumente nebst theoretischer Erklärung der beobachteten Erscheinungen. Mit Tabellen der Emissions- und Absorptionsspektra in Wellenlängen, zahlreichen Abbild. im Text und 24 Spektraltafeln. gr. 8. ℳ 18.—.

Gentele, J. G., **Lehrbuch der Farbenfabrikation.** Anweisung zur Darstellung, Untersuchung und Verwendung der im Handel vorkommenden Malerfarben, zum Gebrauche für Farben-, Tusch- und Tapetenfabrikanten, Chemiker, Techniker, Kaufleute, Maler, Koloristen und andere Farbenkonsumenten. 3. umgearbeitete und stark vermehrte Auflage, herausgegeben von Dr. A. Buntrock.

I. Band. **Die Erdfarben.** Mit 102 Abbildungen. gr. 8. ℳ 5.—.

Gnehm, Prof. Dr. R., **Die Anthracenfarbstoffe.** Mit Abbild. ℳ 3.—.

Groth, P., **Tabellarische Übersicht der Mineralien.** Nach ihren kristallographisch-chemischen Beziehungen geordnet. 4. vollständig neu bearbeitete Auflage. gr. 4. ℳ 7.—.

(Eine Übersetzung des Werkes erschien in Frankreich.)

Guttmann, Dr. Leo F., **Prozent-Tabellen für die Elementaranalyse.** gr. 8. geb. ℳ 2.40.

Guttmann, Oscar, **Handbuch der Sprengarbeit.** 2. Auflage. Mit 146 Abbild. im Text und auf 4 Tafeln. ℳ 6.—, geb. ℳ 7.—.

Handwörterbuch der Chemie, Neues. Auf Grundlage des von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Kolbe und Fehling herausgegebenen Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie und unter Mitwirkung von Fittig, Fresenius, Hesse, Meyer, Schaer, Schütze, Thierfelder, Wichelhaus und anderen Gelehrten bearbeitet und redigiert von Dr. Hermann v. Fehling, weil. Professor der Chemie an der königl. Technischen Hochschule in Stuttgart. Nach dem Tode des Herausgebers fortgesetzt von Dr. Carl Hell und (vom VII. Bande an) Dr. Carl Haeussermann, Professoren der Chemie an der königl. Technischen Hochschule in Stuttgart. Mit in den Text gedruckten Abbild. gr. 8. In Lieferungen à ℳ 2.40.

I. Band (Lieferung 1—13). Abatmen bis Benzylurethan. ℳ 31.20.
II. Band (Lieferung 14—26). Beraunit bis Elektrum. ℳ 31.20.
III. Band (Lieferung 27—40). Elementaranalyse bis Kyrtolith. ℳ 32.40.
IV. Band (Lieferung 41—53). Lab bis Phenoïnsäure. ℳ 31.20.
V. Band (Lieferung 54—67). Phenol bis Ryakolith. ℳ 34.80.
VI. Band (Lieferung 68—82). Sabadillin bis Stromzinn. ℳ 36.—.

Ausführliche Verlagsverzeichnisse kostenfrei.

[Handwörterbuch der Chemie, Neues.]
VII. Band (Lieferung 83—98). Strontian bis Toluol. ℳ 38.40.
VIII. Band 1.—5. Lieferung. [99—103.] à ℳ 2.40.
(Fortsetzung unter der Presse.)

Haushofer, Prof. Dr. K., **Leitfaden für die Mineralbestimmung.** Mit 56 Abbildungen. gr. 8. ℳ 5.—, geb. ℳ 5.50.

Haushofer, Prof. Dr. K., **Mikroskopische Reaktionen.** Als Supplement zu den Methoden der qualitativen Analyse. Mit 137 Abbild. ℳ 4.50.

Hempel, Prof. Dr. Walther, **Gasanalytische Methoden.** 3. Auflage. Mit 127 Abbildungen. gr. 8. ℳ 8.—, geb. ℳ 10.—.

Henniger, Prof. Dr. K. A., **Chemisch-analytisches Praktikum** als Leitfaden bei den Arbeiten im chemischen Schullaboratorium. Zweite völlig umgearbeitete Auflage. Mit 21 Abbildungen. gr. 8.
Ausgabe A ℳ 1.50, geb. ℳ 2.—. Ausgabe B ℳ 1.50, geb. ℳ 2.—.

Herm, Dr. phil. Walter, **Repetitorium der Chemie für Techniker.** Kurzgefaßtes Lehrbuch, enthaltend eine Einleitung in die Chemie und eine Abhandlung der wichtigsten Elemente und ihrer Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung der technisch angewandten Körper, ihrer Eigenschaften und Darstellungsmethoden. Mit eingedruckten Abbildungen. gr. 8. ℳ 3.—, geb. ℳ 3.50.

Heumann, Prof. Dr. Karl, **Die Anilinfarben und ihre Fabrikation.** Mit vielen Abbildungen. gr. 8.
I. Teil. Triphenylmethan-Farbstoffe. ℳ 20.—, geb. ℳ 22.—.
II. Teil. ℳ 20.—, geb. ℳ 22.—.
III. Teil. 1. Hälfte. ℳ 20.—, geb. ℳ 22.—.
2. Hälfte. ℳ 24.—, geb. ℳ 26.—.
IV. Teil. 1. Hälfte. ℳ 30.—, geb. ℳ 32.—.
2. Hälfte. 1. und 2. Abteilung. ℳ 50.—, in zwei Bänden geb. ℳ 56.—.

II. und III. Teil nach des Verf. Tode fortgesetzt von Prof. Dr. Paul Friedlaender.
IV. Teil, bearbeitet von Prof. Dr. Gustav Schultz.

Heumann-Kühling, Anleitung zum Experimentieren bei Vorlesungen über anorganische Chemie. 3. Auflage. Mit 404 Abbildungen. ℳ 19.—, geb. ℳ 20.—.

Heusler, Dr. Fr., **Die Terpene.** gr. 8. ℳ 5.—.

Höfer, Prof. Hans, **Das Erdöl und seine Verwandten.** Geschichte, physikalische und chemische Beschaffenheit, Vorkommen, Ursprung, Auffindung und Gewinnung des Erdöles. 2. Auflage. Mit 18 Abbildungen im Text und auf einer Tafel. gr. 8. ℳ 10.—, geb. ℳ 11.—.

Ausführliche Verlagsverzeichnisse kostenfrei.

van 't Hoff, Prof. Dr. J. H., **Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie.** 2. Auflage. Mit Abbildungen. gr. 8.
1. Heft. Die chemische Dynamik. ℳ 6.—.
2. Heft. Die chemische Statik. ℳ 4.—.
3. Heft. Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung. ℳ 4.—.
(Übersetzungen des Werkes erschienen in England und Frankreich.)

van 't Hoff, Prof. Dr. J. H., **Ansichten über die organische Chemie.** Zwei Teile in einem Bande. gr. 8. ℳ 16.80.

van 't Hoff, Prof. Dr. J. H., **Die Lagerung der Atome im Raume.** 2. umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit einem Vorwort von Prof. Dr. Johannes Wislicenus. Mit 19 Abbildungen. gr. 8. ℳ 4.—, geb. ℳ 4.60.
(Eine Übersetzung des Werkes erschien in England.)

van 't Hoff, Prof. Dr. J. H., **Acht Vorträge über physikalische Chemie,** gehalten auf Einladung der Universität Chicago, 20. bis 24. Juni 1901. Mit in den Text eingedruckten Abbildungen. ℳ 2.50.

van 't Hoff, Prof. Dr. J. H., **Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen.** gr. 8.
I. Heft. Mit 34 eingedruckten Abbildungen. ℳ 4.—.

Hoffmann, Dr. Reinhold, **Ultramarin.** Mit eingedruckten Abbildungen. gr. 8. ℳ 4.—, geb. ℳ 5.—.

Hofmann, Prof. Dr. Aug. Wilh. v., **Einleitung in die moderne Chemie.** Nach einer Reihe von Vorträgen, gehalten in dem Royal College of Chemistry zu London. 6. Auflage. Mit Abbildungen. gr. 8. ℳ 5.—.

Hofmann, Prof. Dr. Aug. Wilh. v., **Zur Erinnerung an vorangegangene Freunde.** Gesammelte Gedächtnisreden. Mit Porträtzeichnungen von Julius Ehrentraut. Drei Bände. gr. 8. ℳ 20.—, geb. ℳ 23.—.

Hofmeister, Prof. Dr. Franz, **Die chemische Organisation der Zelle.** Ein Vortrag. gr. 8. ℳ —.60.

Hofmeister, Prof. Dr. Fr., **Leitfaden für den praktisch-chemischen Unterricht der Mediziner.** 2. neu durchgesehene und vervollständigte Auflage. gr. 8. ℳ 3.50, geb. ℳ 4.—.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Unter Mitwirkung von

[Jahrbuch der Chemie.]

H. Beckurts-Braunschweig (1.—15. Jahrgang.), R. Benedikt-Wien (1.—4. Jahrg.), C. A. Bischoff-Riga (1.—15. Jahrg.), G. Bodländer-Braunschweig (13. Jahrg.), A. Coehn-Göttingen (14. und 15. Jahrg.), M. Delbrück-Berlin (11—15. Jahrg.), O. Doeltz-Clausthal (11.—12. Jahrg.), F. F. Dürre-Aachen (1.—10. Jahrg.), J. M. Eder-Wien (1.—15. Jahrg.), Th. Fischer-Berlin (13.—14. Jahrg.), P. Friedlaender-Wien (4.—15. Jahrg.), C. Haeussermann-Stuttgart (1.—15. Jahrg.), A. Herzfeld-Berlin (11.—15. Jahrg.), G. Krüss-München (1.—3. Jahrg.), F. W. Küster-Clausthal (5.—12. Jahrg.), W. Küster-Tübingen (11.—15. Jahrg.), J. Lewkowitsch-London (5.—15. Jahrg.) M. Märcker-Halle (1.—10. Jahrg.), A. Morgen-Hohenheim (12.—15. Jahrg.), W. Muthmann-München (9.—11. Jahrgang), W. Nernst-Göttingen (1.—4. Jahrg.), F. Quincke-Leverkusen (12.—15. Jahrg.), F. Röhmann-Breslau (1.—10. Jahrg.), K. Seubert-Hannover (4.—8. Jahrg.), A. Werner-Zürich (12.—14. Jahrg.) herausgeg. von Richard Meyer-Braunschweig. gr. 8.

I. Jahrgang 1891. 1892. geb. in Lwd. ℳ 12.—, in Hfrz. ℳ 13.50.
Aus dem Verlage von H. Bechhold in Frankfurt a. M. übernommen.
II. Jahrgang 1892. 1893. geb. in Lwd. ℳ 12.—, in Hfrz. ℳ 13.50.
III. Jahrgang 1893. 1894. geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.50.
IV. Jahrgang 1894. 1895. geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.50.
V. Jahrgang 1895. 1896. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
VI. Jahrgang 1896. 1897. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
VII. Jahrgang 1897. 1898. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
VIII. Jahrgang 1898. 1899. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
IX. Jahrgang 1899. 1900. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
X. Jahrgang 1900. 1901. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
XI. Jahrgang 1901. 1902. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
XII. Jahrgang 1902. 1903. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
XIII. Jahrgang 1903. 1904. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
XIV. Jahrgang 1904. 1905. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
XV. Jahrgang 1905. 1906. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.

Jahrbuch der Chemie. General-Register über die Jahrgänge 1891 bis 1900 (Bände I bis X) zusammengestellt von W. Weichelt. gr. 8. ℳ 10.—. geb. in Lnwd. ℳ 11.—, in Hlbfrz. ℳ 12.—.

Jahrbuch, Technisch-Chemisches. Ein Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie.. Herausgegeben von Dr. Rudolf Biedermann. gr. 8.

XXII. Jahrgang. 1899. Mit 164 Abbild. 1902. geb. ℳ 15.—.
XXIII. Jahrgang. 1900. Mit 150 Abbild. 1903. geb. ℳ 15.—.
XXIV. Jahrgang. 1901. Mit 124 Abbild. 1903. geb. ℳ 15.—.

[Jahrbuch, Technisch-Chemisches.]

XXV. Jahrgang. 1902. Mit 72 Abbild. 1904. geb. ℳ 15.—.
XXVI. Jahrgang. 1903. Mit 36 Abbild. 1905. geb. ℳ 15.—.
XXVII. Jahrgang. 1904. Mit 50 Abbild. 1906. geb. ℳ 15.—.

Aus dem Verlage von Carl Heymann-Berlin übernommen.

XXVIII. Jahrgang 1905 unter der Presse.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp, unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen herausgegeben von F. Fittica. gr. 8.

Für 1886. 6 Hefte. 1888—90. ℳ 60.—.
Für 1887. 6 Hefte. 1890—91. ℳ 70.—.
Für 1888. 7 Hefte. 1890—93. ℳ 75.—.
Für 1889. 7 Hefte. 1892—95. ℳ 72.50.
Für 1890. 7 Hefte. 1894—97. ℳ 80.—.
Für 1891. 7 Hefte. 1896—98. ℳ 76.50.
Für 1892. 7 Hefte. 1897—1900. ℳ 88.—.

——— General-Register für die Berichte 1877 bis 1886. gr. 8.

I. Teil. Autoren-Register. 1898. ℳ 30.—.
II. Teil. Sach-Register. In zwei Hälften. 1898. ℳ 70.—.

——— Begründet von J. Liebig und H. Kopp, unter Mitwirkung namhafter Fachgenossen herausgegeben von G. Bodländer. gr. 8.

Für 1893. 8 Hefte. 1900—01. ℳ 85.—.
Für 1894. Herausgegeben von W. Bodländer, W. Kerp und G. Minunni. 10 Hefte. 1901—03. ℳ 100.—.
Für 1895. Herausgegeben von G. Bodländer, W. Kerp und G. Minunni. 11 Hefte. 1902—04. ℳ 114.—.
Für 1896. Begonnen von K. v. Buchka, fortgesetzt von G. Bodländer. 8 Hefte. 1897—1901. ℳ 90.—.
Für 1897. Herausgeg. von G. Bodländer. 10 Hefte, 1901—02. ℳ 108.—.

——— General-Register für die Berichte von 1887 bis 1896. gr. 8.

I. Teil. Autoren-Register. Herausgeg. von G. Bodländer. 1904. ℳ 50.—.
II. Teil. Sach-Register. Herausgeg. von G. Bodländer. 1907. ℳ 80.—.

——— Begründet von J. Liebig und H. Kopp, unter Mitwirkung namhafter Fachgenossen herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. gr. 8.

Für 1898. 11 Hefte. 1903—05. ℳ 104.—.
Für 1899. 10 Hefte. 1904—05. ℳ 102.—.
Für 1900. Heft 1 bis 7. ℳ 70.—.

(Fortsetzung im Erscheinen.)

Für 1903. 9 Hefte. 1904—05. ℳ 85.—.
Für 1904. 11 Hefte. 1905—07. ℳ 110.—.

Ausführliche Verlagsverzeichnisse kostenfrei.

[Muspratts Chemie.]

VIII. Band. (Steinkohlenteer bis Vanadium.) Mit 415 Abbildungen. In 28 Lieferungen à ℳ 1.20. ℳ 33.60, geb. ℳ 36.20.

X. Band. (Zucker.) Lieferung 1—13. Mit 367 Abbildungen. à ℳ 1.20.

IX. Band in Vorbereitung.

Einbanddecken in Halbfranz (Deckel mit Leinen überzogen) à Band ℳ 1.40.

Verlangen Sie gratis Sonderprospekt.

Naumann, Prof. Dr. A., **Technisch-thermochemische Berechnungen zur Heizung, insbesondere mit gasförmigen Brennstoffen.** Aufgaben mit ausführlichen Lösungen als Leitfaden für Praktiker und zur Übung für Studierende. gr. 4. ℳ 6.—.

Naumann, Prof. Dr. A., **Lehr- und Handbuch der Thermochemie.** gr. 8. ℳ 15.—.

Naumann, Prof. Dr. A., **Zur Jahrhundertfeier des Geburtstages Justus Liebigs am 12. Mai 1903.** Akademische Festrede und eingeschaltete aktenmäßige Belege. Mit Justus Liebigs Porträt in Stahlstich. gr. 8. ℳ 2.—.

Nencki, Marceli, **Opera omnia.** Gesammelte Arbeiten von Professor M. Nencki. Mit dem Porträt des Verfassers in Photogravure, einem Faksimile und 15 Tafeln. Zwei Bände. Lex.-8. ℳ 45.—.
(In Kommission.)

Nernst, Prof. W., und Dr. A. **Hesse, Siede- und Schmelzpunkt, ihre Theorie und praktische Verwertung mit besonderer Berücksichtigung organischer Verbindungen.** Mit 11 Abbildungen. gr. 8. ℳ 2.—, kart. ℳ 2.40.

Ostwald, Prof. Dr. W., **Die Schule der Chemie.** Erste Einführung in die Chemie für jedermann. gr. 8.

I. Teil. Allgemeines. Mit 46 Abbildungen. ℳ 4.80, geb. ℳ 5.50.

II. Teil. Die Chemie der wichtigsten Elemente und Verbindungen. Mit 32 Abbildungen. ℳ 7.20, geb. in Lnwd. ℳ 8.—.

(Übersetzungen erschienen in Böhmen, Holland und Schweden.)

Otto, Prof. Dr. Fr. Jul., **Anleitung zur Ausmittelung der Gifte und zur Erkennung der Blutflecken bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.** 7. Aufl., neu bearbeitet von Prof. Dr. Rob. Otto. Für Chemiker, Apotheker, Medizinalbeamte und Juristen, Leitfaden in Laboratorien und bei Vorträgen. Mit eingedruckten Abbildungen und einer farbigen (lithographierten) Tafel. gr. 8. ℳ 8.—.

Ausführliche Verlagsverzeichnisse kostenfrei.

[Roscoe-Schorlemmers Ausführliches Lehrbuch der Chemie.]

Carl Schorlemmer. Nach dessen Tode fortgesetzt von Prof. Dr. Jul. Wilhelm Brühl und von der 2. Abteilung des V. Bandes bis zum VIII. Band bearbeitet in Gemeinschaft mit Prof. Edvard Hjelt und Prof. Ossian Aschan.

III. Band. Mit 139 Abbildungen. ℳ 24.—, geb. in Lnwd. ℳ 25.—, in Hlbfrz. ℳ 26.—.

IV. Band. Mit 23 Abbildungen. ℳ 24.—, geb. in Lnwd. ℳ 25.—, in Hlbfrz. ℳ 26.—.

V. Band. Mit 12 Abbildungen. ℳ 21.—, geb. in Lnwd. ℳ 22.—, in Hlbfrz. ℳ 23.—.

VI. Band. ℳ 15.—, geb. in Lnwd. ℳ 16.—, in Hlbfrz. ℳ 17.—.

VII. Band. ℳ 28.—, geb. in Lnwd. ℳ 29.50, in Hlbfrz. ℳ 30.—.

VIII. Band. ℳ 22.—, geb. in Lnwd. ℳ 23.—, in Hlbfrz. ℳ 24.—.

IX. Band. (Schluß des Werkes.) Herausgegeben von Prof. Dr. Jul. Wilh. Brühl und bearbeitet in Gemeinschaft mit Prof. Dr. Edvard Hjelt, Prof. Ossian Aschan, Dr. O. Cohnheim, Dr. O. Emmerling und Dr. E. Vahlen. Mit systematischem General-Inhalts-Verzeichnis und General-Sachregister zu Band III bis IX. ℳ 20.—, geb. in Lnwd. ℳ 21.—, in Hlbfrz. ℳ 22.—.

Roscoe-Schorlemmers Kurzes Lehrbuch der Chemie nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft von Sir Henry E. Roscoe und Prof. Dr. Alexander Classen. Mit 73 Abbildungen und einer farb. Spektraltafel. 11. vermehrte Auflage, ℳ 7.50, geb. ℳ 8.50.

Rümpler, Dr. A., **Ausführliches Handbuch der Zuckerfabrikation.** Mit 368 Abbildungen. gr. 4. ℳ 15.—, geb. ℳ 18.—.

Rümpler, Dr. A., **Die Nichtzuckerstoffe der Rüben in ihren Beziehungen zur Zuckerfabrikation.** gr. 8. ℳ 12.—, geb. ℳ 13.50.

Rupe, Dr. Hans, **Die Chemie der natürlichen Farbstoffe.** gr. 8. ℳ 8.—, geb. ℳ 9.—.

Santos e Silva, Joaquim dos, **Faktoren-Tabellen.** Zur Ausführung chemischer Rechnungen mittels der von L. Meyer und K. Seubert gegebenen Atomgewichte. gr. 8. kart. ℳ 2.—.

Schmidt, Prof. Dr. Ernst, **Ausführliches Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie.** gr. 8.

I. Band. Anorganische Chemie. Mit zahlreichen Abbildungen und 1 farb. Spektraltafel. 5. vermehrte Aufl. ℳ 24.—, geb. ℳ 26.50.

II. Band. Organische Chemie. 4. vermehrte Auflage. ℳ 34.—, in 2 Abteilungen geb. ℳ 38.—.

Ausführliche Verlagsverzeichnisse kostenfrei.

Tiemann-Gärtners Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer. Zum Gebrauch für Apotheker, Ärzte, Chemiker, Fabrikanten, Medizinalbeamte und Techniker. Bearbeitet von Dr. G. Walter und Prof. Dr. A. Gärtner. 4. vollständig umgearbeitete u. verm. Aufl. Mit 40 Abbild. und Tafeln. gr. 8. ℳ 24.—, geb. ℳ 26.—.

Travers, Prof. Dr. Morris W., **Experimentelle Untersuchung von Gasen.** Mit einem Vorwort von Sir William Ramsay, K. C. B. Deutsch von Dr. Tadeusz Estreicher. Nach der englischen Auflage vom Verfasser unter Mitwirkung des Übersetzers neu bearbeitet und erweitert. Mit 1 Tafel und 144 Abbild. gr. 8. ℳ 9.—, geb. ℳ 10.—.

Vogel, Prof. Dr. J. H., **Neue gesetzliche und technische Vorschriften**, betreffend Kalziumkarbid und Acetylen in Deutschland, Österreich und der Schweiz. Mit Erläuterungen und mit Anweisungen zur Prüfung von Acetylenanlagen. gr. 8. ℳ 2.40, geb. ℳ 3.40.

Walker, Prof. James, **Elementare anorganische Chemie.** Mit Genehmigung des Verfassers ins Deutsche übersetzt von M. Egebrecht und E. Bose. Mit 42 Abbild. gr. 8. ℳ 4.50, geb. ℳ 5.—.

Walker, Prof. James, **Einführung in die physikalische Chemie.** Nach der 2. Auflage des Originals unter Mitwirkung des Verfassers übersetzt und herausgegeben von Dr. H. v. Steinwehr. Mit 48 Abbildungen. gr. 8. ℳ 6.—, geb. ℳ 7.—.

Walter, Dr. B., **Die Oberflächen- oder Schillerfarben.** Mit 8 Abbildungen und einer Tafel. gr. 8. ℳ 3.60.

Weinstein, Prof. Dr. B., **Thermodynamik und Kinetik der Körper.**
I. Band. Allgemeine Thermodynamik und Kinetik und Theorie der idealen und wirklichen Gase und Dämpfe. Mit Abbildungen. gr. 8. ℳ 12.—.
II. Band. Absolute Temperatur. Die Flüssigkeiten. Die festen Körper. Thermodynamische Statik und Kinetik. Die (nicht verdünnten) Lösungen. gr. 8. ℳ 16.—.
III. Band. 1. Halbband. Die verdünnten Lösungen. Die Dissoziation. Thermodynamik der Elektrizität und des Magnetismus. (Erster Teil.) gr. 8. ℳ 12.—.

Werner, Prof. Dr. A., **Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.** gr. 8. ℳ 5.—, geb. ℳ 5.80.

Wichelhaus, Prof. Dr. H., **Wirtschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit.** 2. durch Nachträge ergänzte Ausgabe. gr. 8. ℳ —.80.

Ausführliche Verlagsverzeichnisse kostenfrei.

